

# Einfluss der Trägermorphologie auf die 3D-Elektrodenstruktur von Kathoden in Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen

Influence of the support morphology on the 3D electrode structure of cathodes in polymer electrolyte membrane fuel cells

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

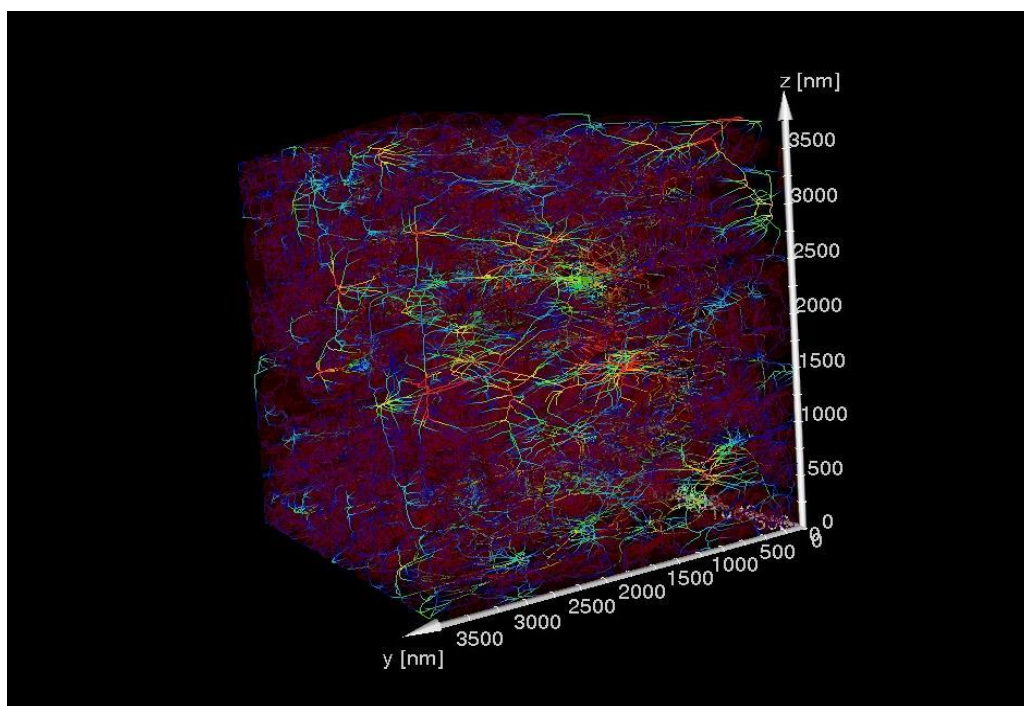
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Benedikt Peter aus Würzburg

Oktober 2014 – Darmstadt – D17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften  
Fachgebiet Erneuerbare Energien





---

Einfluss der Trägermorphologie auf die 3D-Elektrodenstruktur von Kathoden in Polymer-elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen

Influence of the support morphology on the 3D electrode structure of cathodes in polymer electrolyte membrane fuel cells

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
(Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation  
von Dipl.-Ing. Benedikt Peter aus Würzburg

Fachgebiet Erneuerbare Energien  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Christina Roth  
Prof. Dr. Wolfgang Ensinger


Tag der Einreichung: 17.10.2014  
Tag der Prüfung: 19.12.2014

Darmstadt 2015  
D17

Bild auf der Titelseite: Farbige Darstellung der Porenverteilung innerhalb einer aus FIB-SEM slice&view-Daten rekonstruierten MEA

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachgebiet Erneuerbare Energien des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt von Juni 2010 bis Oktober 2014 unter der Leitung von Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Roth angefertigt. Finanziell unterstützt wurde die Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Projektes „Neuartige Konzepte für ein kontrolliertes 3D-Design poröser Gasdiffusionselektroden“ (No. RO 2454/10-1)



---

Für Annalena und Miriam.

---

## Kurzbeschreibung

---

Die von der deutschen Bundesregierung beschlossene Energiewende und der damit verbundene Umstieg auf erneuerbare Energiequellen zur Stromerzeugung bringt neue technische Herausforderungen mit sich. Neben dem in den Medien viel diskutierten Ausbau des Stromnetzes zur Überwindung von räumlichen Distanzen („von der Nordsee an die Alpen“) muss auch die Diskrepanz zwischen Stromerzeugung und Stromnutzung ausgeglichen werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse zu Zeiten eines hohen Stromaufkommens, um diesen bei Bedarf wieder in Strom umzuwandeln. Die effektivste Methode um aus Wasserstoff wieder Strom zu erzeugen ist die verbrennungsfreie chemische Umwandlung in Brennstoffzellen. Einer der größten Faktoren, der die flächendeckende Markteinführung von Brennstoffzellen noch behindert, ist die Menge des in den Elektroden benötigten Platins. Ziel dieser Arbeit ist es einen Beitrag zur effektiveren Ausnutzung des Platins innerhalb der Kathoden von Polymerelektrolytmembran (PEM)-Brennstoffzellen zu leisten.

Innerhalb der porösen Kathode einer PEM-Brennstoffzelle findet die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser statt. Um ein Verstopfen der Poren innerhalb der Elektrode zu verhindern muss dieses möglichst effektiv abgeführt werden. Gleichzeitig ist es erforderlich den ionenleitenden Elektrolyten ausreichend mit Wasser zu befeuchten, um seine Ionenleitfähigkeit zu erhalten. Daher ist es unerlässlich ein Gleichgewicht zwischen Wasserzufuhr und Wasserentnahme innerhalb der Brennstoffzelle zu finden. Auch innerhalb der Elektroden, besonders aber innerhalb der Kathode, muss der Wasserhaushalt effektiv gesteuert werden um die aktiven Zentren optimal nutzen zu können. Daher wurden in dieser Arbeit einerseits Träger mit unterschiedlicher Morphologie und andererseits weiterentwickelte Präparationsmethoden genutzt um die Struktur der Kathoden gezielt zu beeinflussen.

Der erste Teil der Ergebnisse dieser Arbeit befasst sich dabei mit der Herstellung und Charakterisierung von chemisch identischen Trägern mit unterschiedlicher Morphologie. Die chemische Identität der Trägermaterialien ist notwendig um zu gewährleisten, dass gleiche Platin-Nanopartikel auf den Trägern abgeschieden werden. Als Ausgangsmaterial wurde hierzu Polyanilin (PANI) genutzt, da bei diesem durch geringfügige Änderung der Synthesebedingungen große Morphologieunterschiede erhalten werden können. Dieses wurde durch Karbonisieren in stickstoffhaltigen Kohlenstoff umgewandelt. Bei der Karbonisierung von mit Platin beladenem PANI wurde eine Stabilität der Nanopartikel bis 1000 °C beobachtet. XPS-Messungen an diesen Proben konnten zeigen, dass bei diesen Materialien eine Kopplung von Platin an pyrrolische Stickstoffgruppen vorhanden ist.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden aus den charakterisierten Materialien verschiedene Kathoden präpariert, deren Leistung in realen Brennstoffzellentests verglichen und die Struktur der Kathoden mittels elektronenmikroskopischer Techniken untersucht wird. Anschließend wird die elektrochemische Leistung mit der Struktur korreliert. Dabei geben vor allem die 3D-Untersuchungen durch Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB-SEM) Einblick in die reale Struktur der Elektroden. Deren statistische Auswertung hilft dabei die für den Wassertransport wichtige Porenstruktur zu verstehen.

---

## Abstract

---

The decision of the German Federal Government on energy transition and the associated transition to renewable energy sources for electricity generation brings new technical challenges. In addition to the much-discussed expansion of the electrical grid to overcome physical distances ("from the North Sea to the Alps") the discrepancy between power generation and power use must be balanced. One possibility is the production of hydrogen by electrolysis in order to convert back at times of excessive energy. The most effective way to generate electricity from hydrogen is the combustion free chemical conversion in fuel cells. One of the biggest factors hindering the widespread market introduction of fuel cells is the still high amount of platinum needed in the electrodes. The aim of this work is to contribute to a more effective utilization of the platinum in the cathode of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells.

The reduction of oxygen to water takes place within the porous cathode of a PEM fuel cell. To prevent a clogging of the pores inside the electrode this must be dissipated as effectively as possible. At the same time, however, the ion-conducting electrolyte must be sufficiently moistened with water to guarantee its ionic conductivity. Therefore, a balance between water supply and water removal within the fuel cell must be found. As well within the electrodes, but particularly within the cathode the water management must be effectively controlled to gain best performance of the active centers. Therefore the structure of the cathodes was influenced on the one hand by using support materials with different morphology and on the other hand by applying advanced preparation methods.

The first part of the results of this work deals with the preparation and characterization of chemically identical support materials with different morphologies. The chemical identity of the support materials is necessary to ensure that similar platinum nanoparticles are deposited on the substrates. Polyaniline (PANI) was used as a starting material, since it can be obtained with large morphological differences by only slightly changed synthesis conditions. This was converted by carbonizing in nitrogen-containing carbon. In the carbonization process of PANI loaded with platinum, stability of the nanoparticles was observed up to 1000 °C. XPS measurements on these samples were able to show that in these materials, a coupling of platinum to pyrrolic nitrogen groups is existent.

In the second part of this thesis, several cathodes are prepared from the characterized materials whose performance was compared in real fuel cell tests and the structure of these cathodes is investigated by means of electron microscopic techniques. Then, the electrochemical performance is correlated with the structure. Particularly, the 3D measurements using focused ion beam electron microscopy (FIB-SEM) gave insight into the real structure of the electrodes. Their statistical analysis helped to identify the important pore structures for water transport.

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Kurzbeschreibung	iv
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vi

### Teil I

<b>Grundlagen</b>	<b>1</b>
1. Motivation	3
2. Grundlagen der Brennstoffzellentechnik	5
2.1. Aufbau und Funktion einer Brennstoffzelle	6
2.2. Thermodynamik der Brennstoffzelle	7
2.3. Wassermanagement und Einfluss der Elektrodenstruktur	10
2.4. Aufbau und Struktur der Elektrode	13
2.5. Anforderungen an Trägermaterialien	15
2.6. Präparation und Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden	17
3. Trägermaterialien mit unterschiedlicher Morphologie	21
3.1. Polyanilin (PANI)	21
3.1.1. Eigenschaften	21
3.1.2. Synthese	22
3.1.3. Anwendung	24
3.1.4. Karbonisieren von PANI	25
3.2. Kohlenstoffnanoröhren (CNT)	27
3.2.1. Eigenschaften	28
3.2.2. Synthese	29
3.2.3. Anwendung	30

### Teil II

<b>Experimentelles</b>	<b>31</b>
4. Experimentelles	33
4.1. Herstellung von Polyanilin	33
4.2. Platinabscheidung auf den Trägermaterialien	34
4.3. Karbonisieren des Polyanilins	35
4.4. Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten	36



4.4.1.	Modifiziertes LbL-Verfahren	36
4.4.2.	Mehrschichtelektroden aus Polyanilin und Kohlenstoffnanofasern	37
4.4.3.	Elektroden aus karbonisiertem PANI	38
4.5.	Physikochemische Charakterisierung	38
4.5.1.	FT-IR-Spektroskopie	38
4.5.2.	Elementaranalyse	38
4.5.3.	Oberflächenbestimmung	39
4.5.4.	Röntgenbeugung	39
4.5.5.	Thermische Analyseverfahren	40
4.5.6.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	41
4.5.7.	Mikroskopische Techniken	42
4.5.8.	FIB-SEM slice&view	42
4.6.	Elektrochemische Testverfahren	47
4.6.1.	Zyklische Voltammetrie	47
4.6.2.	Messungen im Brennstoffzellenteststand	48
4.6.3.	In-situ ZV-Messungen	50

### Teil III

<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	51
5. Geträgerte Katalysatoren mit unterschiedlicher Trägermorphologie	53
5.1. Synthese des Polyanilins	54
5.2. Platinabscheidung auf Polyanilin	58
5.3. Karbonisierung des Polyanilins	61
5.4. Karbonisierung von Pt-PANI	67
5.4.1. Vergleich des Karbonisierungsverhaltens mit und ohne Platin	67
5.4.2. Partikelwachstum während der Wärmebehandlung	69
5.4.3. Alterungsexperimente	72
5.4.4. Weitergehende strukturelle Untersuchungen	74
5.4.5. Karbonisiertes Pt-PANI als Brennstoffzellen-Katalysator	78
5.5. Kohlenstoffnanoröhren	79
5.5.1. Herstellung und Charakterisierung von SCNT	79
5.5.2. Platinbeladung der CNT	80
5.6. Zusammenfassung der Ergebnisse	82
6. Elektrochemische Charakterisierung im Brennstoffzellenteststand	83
6.1. Optimierung des Teststandes	83

6.2.	Layer-by-Layer PANI-CNT mit unterschiedlicher Morphologie des PANI	84
6.2.1.	Aktivierung der Elektroden	84
6.2.2.	Einfluss der Morphologie des PANI	87
6.3.	Zellen mit karbonisiertem PANI als Kathodenträgermaterial	88
6.3.1.	Einfluss der Probenpräparation	88
6.3.2.	Einfluss der Morphologie	89
6.4.	Layer-by-Layer PANI-CNT mit unterschiedlicher Morphologie der CNT	91
6.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	93
7.	Strukturelle Charakterisierung der Kathoden	94
7.1.	Querschnitte	94
7.1.1.	Layer-by-Layer Elektroden aus PANI und CNT	94
7.1.2.	Layer-by-Layer Elektroden aus karbonisiertem PANI	98
7.2.	Detaillierte Untersuchungen mittels FIB-SEM	100
7.2.1.	Rekonstruktion der FIB-Schnitte	101
7.2.2.	Statistische Auswertung der FIB-SEM-Untersuchungen	105
7.3.	Einfluss des Brennstoffzellenbetriebs	109
7.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	110
8.	Schlussfolgerung und Ausblick	111

#### Teil IV

<b>Anhang</b>	115
Abbildungsverzeichnis	116
Tabellenverzeichnis	120
Abkürzungsverzeichnis	121
Literaturverzeichnis	122
Lebenslauf	133
Publikationsliste	133
Danksagung	136
Erklärung zur Dissertation	138

---

# Teil I

## Grundlagen

---

*Durch die in Deutschland beschlossene Energiewende sind neue Herausforderungen zur Erfüllung der Energieversorgung entstanden, so dass Alternativen zu klassischen Verbrennungskraftwerken benötigt werden. Hierzu können Polymermembran-Elektrolyt (PEM)-Brennstoffzellen, neben anderen Brennstoffzellentypen, genutzt werden. Nach Beschreibung des kompletten Aufbaus einer Brennstoffzelle wird die Kathode in den Mittelpunkt der Betrachtung gerückt. An dieser findet die Wasserentstehung statt, daher ist sie besonders vom Wassermanagement betroffen. Bisherige Arbeiten zum Wassermanagement beschrieben die Elektroden oftmals als infinitesimal dünn, obwohl es schon viele Ansätze zur Untersuchung der Elektrode und neue Ansätze zu deren Strukturierung gibt. Zur Untersuchung eignen sich besonders neuartige 3D-Visualisierungstechniken wie mit fokussiertem Ionenstrahl kombinierte Rasterelektronenmikroskopie.*

*Die Strukturierung der Elektrode kann durch neuartige, aus anderen Wissenschaftsfeldern adaptierte Techniken erfolgen oder aber durch die Form der Trägermaterialien beeinflusst werden. Neben der Weiterentwicklung eines LbL-Verfahrens liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung des Einflusses der Trägermorphologie auf die Leistung der Brennstoffzelle. Hierzu werden Träger mit einstellbarer Morphologie benötigt. Daher werden im letzten Teil dieses Abschnittes die verwendeten Träger, deren Eigenschaften, Synthese und mögliche Anwendungsgebiete beleuchtet.*



---

## 1. Motivation

---

Seit dem 01. Januar 2009 ist das “Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien” in der Neufassung vom 25. Oktober 2008 in Deutschland rechtsgültig [1]. Hierin sieht der deutsche Gesetzgeber vor, eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung zu möglichst geringen volkswirtschaftlichen Kosten bis zum Jahr 2050 zu erreichen. Insbesondere sollen dabei fossile Energieträger wie Kohle vermieden und Technologien zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien gefördert und weiterentwickelt werden [1].

Eines der größten Probleme bei regenerativ erzeugtem Strom ist die Diskrepanz zwischen zur Verfügung gestellter Strommenge und verbrauchter Strommenge, sowohl tageszeitlich, als auch saisonal. Daher wurden verschiedene Ideen entwickelt, wie der „überschüssige“ Strom gespeichert werden kann, um zu Zeiten geringer Stromproduktion wieder bereitgestellt zu werden. Eine der erfolgversprechendsten Ideen ist die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse. Der so erzeugte Wasserstoff kann gespeichert werden und zu Zeiten von erhöhtem Strombedarf durch Brennstoffzellen wieder in Strom umgewandelt werden.

Wird über längere Zeiträume mehr Wasserstoff aus regenerativ erzeugtem Strom erzeugt als für den reinen Ausgleich von zeitlichen Stromschwankungen benötigt wird, kann dieser auch dem System entnommen werden und in der Industrie oder im Verkehrssektor ortsungebunden Verwendung finden. Im Fokus des öffentlichen Interesses liegt hier vor allem die Einführung von Brennstoffzellenautos. Zurzeit wird die Alltagstauglichkeit von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen öffentlichkeitswirksam in sogenannten Leuchtturmprojekten demonstriert, erprobt und weiter getestet. Das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unterhält beispielsweise eine Wasserstofftankstelle und zwei Busse als Shuttle zwischen seinen beiden Standorten [2]. In diesem vom Land Baden-Württemberg geförderten Projekt forschen ca. 80 Wissenschaftler in allen für den Betrieb von Brennstoffzellen notwendigen Bereichen, wie Speichertechnologie, Wasserstoffherzeugung aber auch an sicherheitstechnischen Fragen und der Wirtschaftlichkeit im Betrieb. Das größte europäische Leuchtturmprojekt ist die Clean Energy Partnership, in der ein Konsortium von 16 Partnern aus den Bereichen Automobilherstellung, Gasversorgung, Energiewirtschaft und Mineralölunternehmen, gefördert vom Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, ein Konzept für eine saubere, geräusch- und emissionsarme Mobilität der Zukunft entwickelt [3].

Neben den Rahmenbedingungen, wie Wirtschaftlichkeit, Treibstoffherzeugung, Lagerung, Transport und Bereitstellung, ist die Brennstoffzellentechnologie selbst immer noch im Fokus der Forschung. Obwohl die Grundlagen für diese Technologie bereits vor dem Verbrennungsmotor im Jahre 1838 von Christian Schönbein vorgestellt wurden, fand die Brennstoffzellentechnologie bisher nur in Marktnischen wie der Militärtechnologie und der Raumfahrt Anwendung bei denen die Kosten von untergeordneter Bedeutung sind. Zwar ist es in den vergangenen Jahren erfolgreich gelungen die Menge an benötigtem Edelmetall Platin als Katalysator um den Faktor 10 zu reduzieren, dennoch stellt dieses einen hohen Kostenfaktor dar, der für eine großtechnische Markteinführung weiter verringert werden

---

muss. Um das Ziel einer weiteren Kostensenkung zu erreichen wird an allen Bauteilen der Brennstoffzelle weiter geforscht und diese optimiert.

Bislang konzentrieren sich die meisten Designstrategien auf die Optimierung des Katalysators. Nur wenige Konzepte befassen sich mit der kontrollierten Herstellung und gezielten Verbesserung poröser Gasdiffusionselektroden, obwohl gerade in diesem Bereich angesiedelte Projekte zu signifikanten Leistungssteigerungen sowie einer entscheidenden Kostenreduktion führen können. An dieser Stelle knüpft die hier vorliegende Arbeit an. Einerseits werden neuartige, kostengünstige Materialien verwendet, die gezielt protonenleitende und elektronenleitende Eigenschaften miteinander verbinden. Diese Materialien können mit unterschiedlicher Morphologie synthetisiert werden, so dass unterschiedlich strukturierte Elektroden hergestellt werden können.

Andererseits wird der Einfluss der Morphologie des Trägermaterials auf die Leistung der Brennstoffzelle untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses der Morphologie wurden chemisch identische Trägermaterialien hergestellt und mit Platin-Nanopartikeln beladen. Nur durch die chemische Identität der Trägermaterialien ist es möglich den Einfluss der Morphologie unabhängig von anderen Einflussfaktoren zu untersuchen. Die Oberfläche des Trägermaterials hat beispielsweise signifikanten Einfluss auf die Platinabscheidung [4]. Ein besonderer Schwerpunkt der Arbeit bestand auch darin die erzeugten Strukturen sichtbar zu machen um die gemessenen elektrochemischen Eigenschaften der dreidimensionalen Struktur der Elektrode zuordnen zu können. Hierzu wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl (eng. focused ion beam, FIB-SEM) eine dreidimensionale Rekonstruktion der realen Elektrodenstruktur verschiedener Kathoden erstellt und mit den Leistungsdaten korreliert. Diese Daten sollen als Grundlage für geplante Simulationen zum Wassermanagement in der Brennstoffzellenkathode dienen.

## 2. Grundlagen der Brennstoffzellentechnik

Brennstoffzellen sind Energiewandler, die chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie umwandeln. Die ersten Experimente hierzu wurden annähernd zeitgleich in den 40er Jahren des 19. Jahrhunderts von Friedrich Schönbein und Sir William Groves durchgeführt. Heute ist eine Vielzahl von verschiedenen Brennstoffzellentypen vorhanden, die sich in den Betriebstemperaturen, dem Elektrolyten, den Brennstoffen sowie den ablaufenden Reaktionen unterscheiden. Eine Auswahl der am weitesten verbreiteten Brennstoffzellen zeigt Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1: Überblick über die am weitesten verbreiteten Brennstoffzellentypen (nach [5]).

Typ	Betriebs-T [°C]	Elektrolyt	mobiles Ion	Brennstoff	Elektrodenreaktionen
<b>Alkalische BZ (AFC)</b>	60-80	Kalilauge	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
<b>Polymermembranelektrolyt BZ (PEMFC)</b>	70-90	Polymermembran	$\text{H}^+$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
<b>Direkt Methanol BZ (DMFC)</b>	60-80	Polymermembran	$\text{H}^+$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $1\frac{1}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Phosphorsäure BZ (PAFC)</b>	160-200	Phosphorsäure	$\text{H}^+$	$\text{H}_2$ , Erdgas	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
<b>Schmelzkarbonat BZ (MCFC)</b>	~650	Alkalikarbonatschmelzen	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , Erdgas	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
<b>Festoxid BZ (SOFC)</b>	500-1000	Oxid-Keramiken	$\text{O}^{2-}$	$\text{H}_2$ , $\text{CH}_4$ , Erdgas	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$

T= Temperatur, BZ= Brennstoffzelle

Abhängig von der Anwendung haben die verschiedenen Zelltypen Vor- und Nachteile. So kann als grobe Daumenregel angenommen werden, dass für stationäre Anwendungen eher Brennstoffzellen mit einer höheren Betriebstemperatur Verwendung finden. Diese können eine höhere Menge an Verunreinigungen tolerieren und benötigen weniger bis überhaupt keine Edelmetalle als Katalysator. Dafür benötigen sie teilweise zusätzliche Bauteile wie einen Gasreformer, der das Systemgewicht erhöht, und besitzen einen geringeren theoretischen Wirkungsgrad als Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Besonders problematisch ist bei diesen Systemen, dass sie Wechselbelastungen (Aufwärm-Abkühl-Zyklen) materialbedingt teilweise nicht tolerieren [6] und daher nicht schnell angefahren bzw. abgestellt werden können. Für den Einsatz in der Automobilindustrie bieten die PEM-

Brennstoffzellen die besten Voraussetzungen, weshalb diese im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen. Die Grundprinzipien der gewonnenen Ergebnisse können auch auf die anderen Brennstoffzellentypen und andere energierelevante Systeme, wie Elektrolyseure oder Batterien, übertragen werden.

## 2.1. Aufbau und Funktion einer Brennstoffzelle

Im Gegensatz zu Batterien ist die Energie nicht chemisch in der Zelle gebunden, sondern kann durch die Brenngase stetig von außen nachgeführt werden. Hierdurch sind weder Ladezyklen noch begrenzte Kapazitäten limitierende Faktoren. Allen Brennstoffzellen ist gemeinsam, dass die Anoden- und die Kathodenreaktion räumlich getrennt stattfinden. Dazwischen befindet sich der Ionenleiter, der einen Ionendurchtritt ermöglicht, die Elektronen aber durch den äußeren Stromkreis zwingt, wo sie von einem elektrischen Verbraucher genutzt werden können.

Um die räumliche Trennung zu ermöglichen bietet sich ein „sandwichmäßiger“ Aufbau an (vgl. Abbildung 2-1). In der Mitte befindet sich der Festelektrolyt, darauf sind die porösen Elektroden und Gasdiffusionslagen (engl. gas diffusion layer, GDL) aufgebracht. Die Membran mit beiden Elektroden wird auch als Membran-Elektrodeneinheit (engl. membrane electrode assembly, MEA) bezeichnet. Daran schließen sich die Gasverteilerplatten mit den Flowfields und den Bipolarplatten an. In den Bipolarplatten befinden sich alle für den Betrieb der Brennstoffzelle notwendigen Anschlüsse wie Gaszu- und -abfuhr, Stromabnehmer sowie Anschlüsse für Heizung und Kühlung.

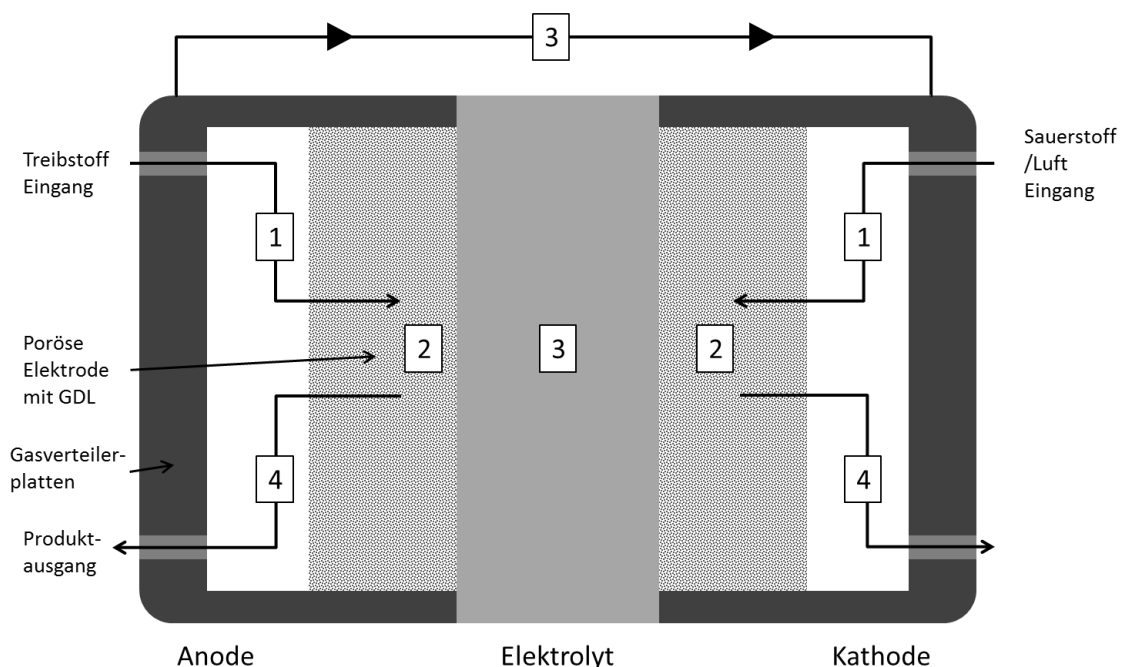


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle (nach [7]) mit Veranschaulichung der ablaufenden Prozesse. (1) Transport der Reaktanden, (2) elektrochemische Reaktion, (3) Ionen- und Elektronenleitung, (4) Abtransport der Reaktionsprodukte.



---

Die Flowfields müssen elektrisch leitend sein um den entstehenden Strom von den Reaktionszentren abzuleiten. Ihre Hauptaufgabe besteht jedoch darin eine optimale Struktur für die Zufuhr der Edukte und die Abfuhr von Produkten an die Elektroden zu ermöglichen, sowie den Wasserhaushalt der Membran zu optimieren (siehe auch Kap. 2.3). Sabir und Li haben in einem Übersichtsartikel eine Vielzahl von verschiedenen Flowfelddesigns gegenübergestellt [8] und die Vor- und Nachteile für verschiedene Anwendungen herausgearbeitet.

Auch die Gasdiffusionslagen sind Gegenstand der wissenschaftlichen und industriellen Forschung. Butsch erstellte beispielsweise seine Dissertation mit dem Titel „Entwicklung neuartiger Gasdiffusionslagen (GDL) und von Methoden zu deren Charakterisierung“ [9], als Kooperationsarbeit mit der Freudenberg Fuel Cell Component Technologies SE & Co. KG und der Daimler AG. Dabei legte die Arbeit den Schwerpunkt darauf, wie die GDL beschaffen sein muss um optimale mechanische Eigenschaften zu erzielen. Andere Arbeiten untersuchten den Einfluss der Hydrophobizität der GDL [10] oder von verschiedenen Beschichtungen, sogenannten mikroporösen Schichten (engl. microporous layer, MPL) [11], auf die Leistung der PEM-Brennstoffzelle.

Das Herzstück jeder PEM-Brennstoffzelle ist die MEA. Diese besteht aus einer protonenleitenden Membran, auf die beidseitig eine Katalysatorschicht aufgebracht wird. Auf den Aufbau und die Funktionsweise dieser Katalysatorschichten wird in Kapitel 2.4 eingegangen.

Bevor die Elektrodenstruktur genauer beschrieben wird, werden die in der Brennstoffzelle ablaufenden thermodynamischen Prozesse nochmals dargestellt. Hierbei werden die Vorteile gegenüber Verbrennungskraftmaschinen und auch die in der Brennstoffzelle auftretenden Verluste thematisiert.

## 2.2. Thermodynamik der Brennstoffzelle

Im Gegensatz zu Verbrennungsmotoren, deren Effizienz vom Carnot-Prozess (Gleichung (2-1)) limitiert wird, ergibt sich die maximal zu leistende Arbeit einer Brennstoffzelle bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nach Gleichung (2-2).

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{niedrig}}{T_{hoch}} \quad (2-1)$$

$$\eta_{BZ} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2-2)$$

Dabei ist  $\Delta G$  die freie Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur,  $\Delta H$  der Standardwert der Reaktionsenthalpie und  $\Delta S$  die Reaktionsentropie.

Die theoretischen Wirkungsgrade für Verbrennungskraftmaschinen und Brennstoffzellen sind in Abbildung 2-2 graphisch dargestellt. Vor allem bei niedrigen Temperaturen ist der theoretische Wirkungsgrad von Brennstoffzellen deutlich höher als der von Verbrennungskraftmaschinen. Ein zusätzlicher Vorteil der Brennstoffzellen ist, dass keine beweglichen Komponenten im System verbaut werden. Hierdurch entfallen Reibungsverluste und damit verbundener Verschleiß, wodurch der effektive Wirkungsgrad weiter steigt und eine hohe Langlebigkeit des Systems erreicht werden kann.

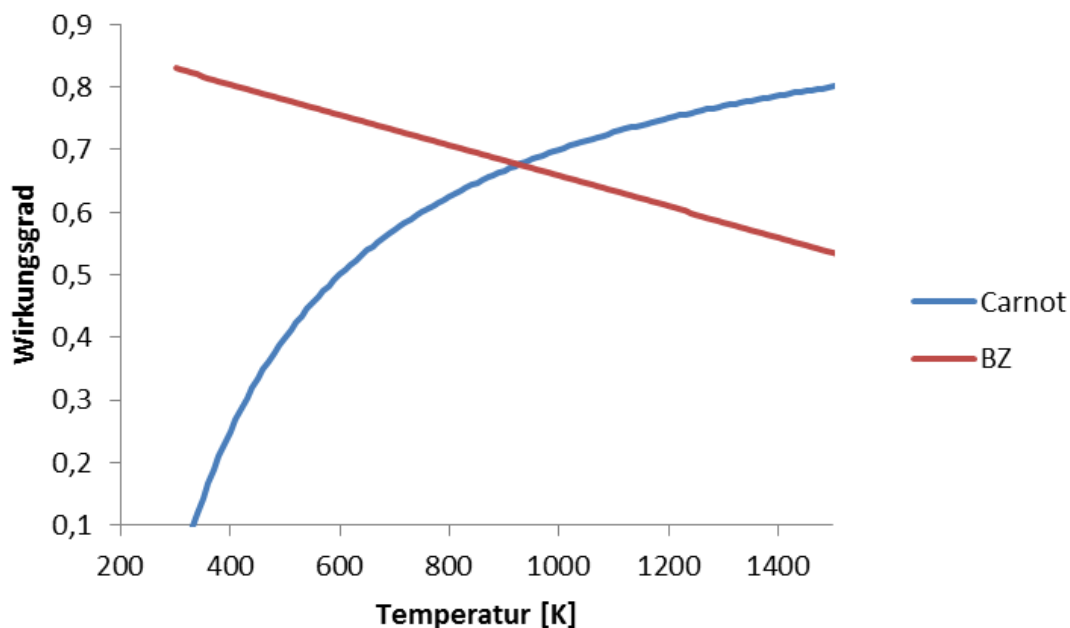


Abbildung 2-2: Theoretischer Brennstoffzellenwirkungsgrad im Vergleich zum Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses in Abhängigkeit der Temperatur ( $T_{\text{niedrig}} = 300 \text{ K}$ ).

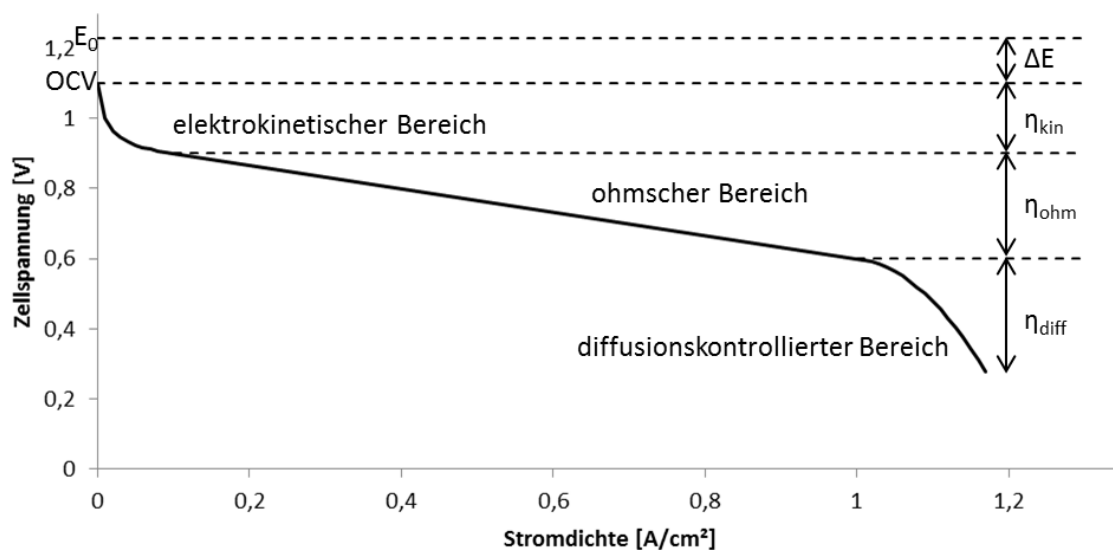
Nicht nur der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sondern auch die reversible Zellspannung im Gleichgewichtszustand kann mit der freien Reaktionsenthalpie berechnet werden. Unter Normalbedingungen (1 bar, 25 °C) kann die freie Standardenthalpie der Gesamtreaktion ( $G_0 = -238,12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) eingesetzt werden, wodurch sich die maximal erreichbare Zellspannung für die Gesamtreaktion nach Gleichung (2-3) ergibt.

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{-238,12 \text{ kJ/mol}}{2 * 96485 \text{ C/mol}} = 1,234 \text{ V} \quad (2-3)$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl der übertragenen Elektronen und  $F$  die Faradaykonstante.

Befindet sich die Brennstoffzelle im Betrieb, ändert sich die Zellspannung in Abhängigkeit des entnommenen Stroms. Dabei treten verschiedene Arten von Überspannungen sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf, die sich zur Gesamtüberspannung aufsummieren.

Schema 2-1 zeigt die Polarisationskennlinie einer PEM-Brennstoffzelle, in der die Verlustmechanismen dargestellt werden. Die offene Klemmspannung (engl. open circuit voltage, OCV) liegt um den Betrag  $\Delta E$  unter der theoretischen Zellspannung  $E_0$ . Diese Verluste treten auf, da die Membran kein perfekter elektronischer Isolator ist und auch durchlässig für geringe Mengen an Wasserstoff, wodurch das Kathodenpotential reduziert wird [12].

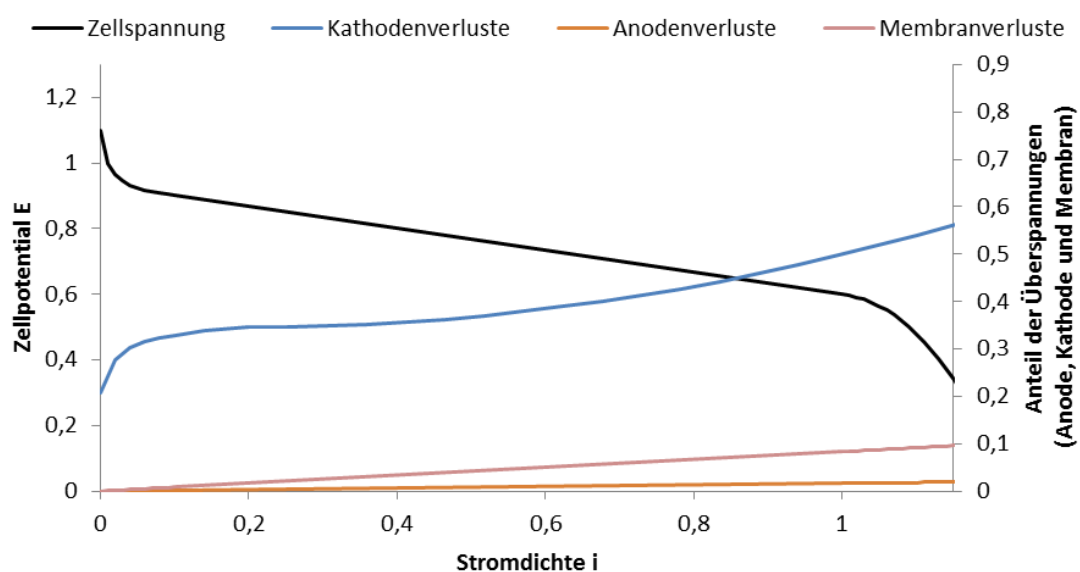


Schema 2-1: Polarisationskennlinie mit Veranschaulichung der Verlustmechanismen.

Bei niedrigen Strömen im elektrochemischen Bereich überwiegen kinetische Verluste, die durch die Reaktion der Gase mit dem Katalysator hervorgerufen werden. Steigt der Strom weiter, so tritt im ohmschen Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung auf. Diese ohmschen Verluste werden vor allem durch die Membran verursacht. Die diffusionskontrollierten Verluste bei hohen Strömen werden durch einen zu langsamen An- und Abtransport der Eduktgase und des Produktwassers verursacht.

Durch aufwändige Experimente, wie Hochfrequenz-Widerstandsmessung und Wasserstoffpumpexperimente, können die Anteile der Verluste der einzelnen Komponenten ermittelt werden (Schema 2-2). Dabei fällt auf, dass die Anoden- und die Membranverluste gegenüber den Verlusten an der Kathode gering sind. An der Kathode findet die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction, ORR) statt, welche kinetisch stärker gehemmt ist als die Wasserstoffoxidation (engl. hydrogen oxidation reaction, HOR). Daher liegt der Schwerpunkt aktueller Untersuchungen darauf die ORR durch neue, effektivere Katalysatoren zu beschleunigen, oder zumindest kostengünstigere Katalysatoren

als Platin zu verwenden [13], wodurch die Kosten für die Brennstoffzelle erheblich gesenkt werden können. Hierbei werden auch neuartige Trägermaterialien wie stickstoffdotierter Kohlenstoff [14] oder oxidische Trägermaterialien [15] und deren Effekt auf die ORR untersucht. Neben dem Katalysator und der Zusammensetzung der Trägermaterialien rückt auch die Morphologie der Trägermaterialien immer weiter in den Fokus der Untersuchungen. Wang et al. konnten feststellen, dass Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nano tubes, CNT) eine höhere Langzeitstabilität im Brennstoffzellenbetrieb gegenüber konventionellem Kohlenstoff besitzen [16]. Außerdem bildet eine gezielte Einstellung der Form der Trägermaterialien die Grundlage zur Strukturierung von Elektroden [15], [17]–[19], da diese durch ihre Morphologie den Aufbau der Elektrode beeinflussen.



Schema 2-2: Polarisationskurve mit Veranschaulichung der Anteile der Überspannungen an den einzelnen Bestandteilen der MEA (nach [20]).

Um die strukturellen Einflüsse der Kathode auf die Leistung einer Brennstoffzelle zu verstehen, muss zuerst der Aufbau der Elektroden, deren Komponenten und Aufgaben geklärt werden. Dieses ist besonders wichtig um den Einfluss von Wasser in der kompletten Zelle zu verstehen.

### 2.3. Wassermanagement und Einfluss der Elektrodenstruktur

Wasser und Wassermanagement sind von besonderer Bedeutung für PEM-Brennstoffzellen, da die Protonenleitfähigkeit des als Ionomer verwendeten Nafions<sup>®</sup> stark von Wasser beeinflusst wird. Daher muss ein effektives Wassermanagement in der Brennstoffzelle durchgeführt werden um die Balance zwischen Austrocknen und Fluten in jedem Bestandteil der Zelle (Flowfield, GDL, Elektrode und Membran) zu gewährleisten. Die Membran besteht im Allgemeinen aus Nafion<sup>®</sup>. Dies ist ein protonenleitfähiges Derivat von Teflon, das in den späten 1960er Jahren von der Firma DuPont entwickelt wurde. Neben

der Protonenleitfähigkeit sind seine hohe mechanische Festigkeit [21] und geringe Durchlässigkeit für Wasserstoff und Sauerstoff [22] von besonderem Interesse für den Einsatz in Brennstoffzellen. Die Strukturformel von Nafion® ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

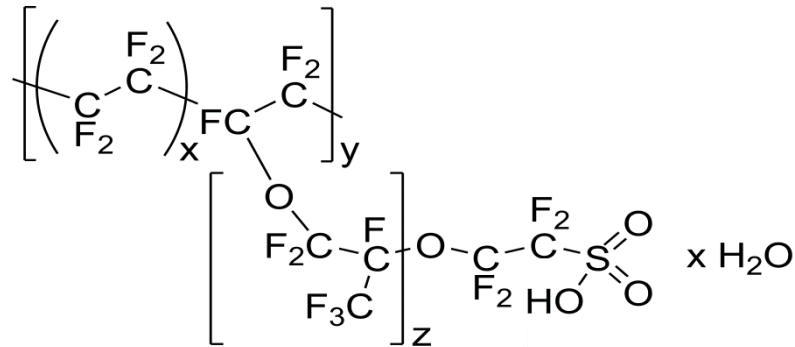
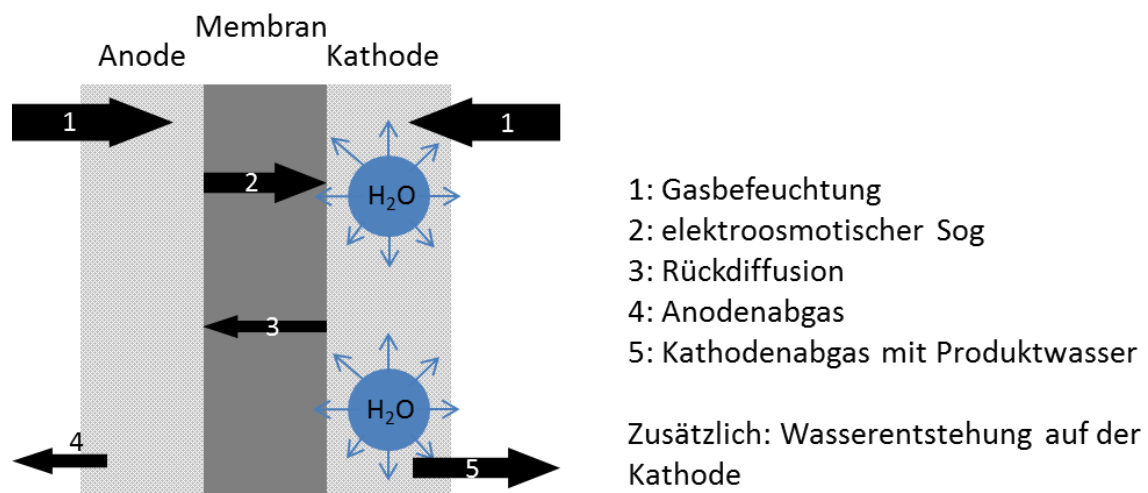


Abbildung 2-3: Strukturformel von Nafion®.

Das Gerüst des Nafions® besteht aus Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE)-Gruppen. Diese sind im oberen Teil von Abbildung 2-3 dargestellt. Daran sind Schwefelsäuregruppen angegliedert. An diese lagert sich bevorzugt Wasser an, wohingegen es von den langen PTFE-Gruppen abgestoßen wird. Hierdurch bilden sich parallele wasserführende Kanäle mit Durchmessern von 1,8- 3,5 nm [23] in der Membran aus, die einen Wassertransport über den Grotthuß-Mechanismus ermöglichen. Parallel zu diesen Kanälen liegen ca. 10% faserartige Nafion®-Kristallite mit Querschnitten um die 5 nm<sup>2</sup> vor, die die mechanische Stabilität fördern [23].

In einer PEM-Brennstoffzelle entsteht, wie in der Reaktionsgleichung in Tabelle 2-1 angegeben, an der Kathode Wasser. Da aber während des Betriebs jedes Proton auch Wassermoleküle durch den elektroosmotischen Sog von der Anode zur Kathode zieht [24], trocknet die Anode aus, während die Kathode geflutet wird.



Schema 2-3: Wassertransport in der PEM-Brennstoffzelle (nach [5]).

---

Daher muss an der Kathode Wasser abgeführt werden, um ein Verstopfen der Kanäle zu verhindern. Gleichzeitig ist Wasser aber für den Protonentransport in den Elektroden und der Membran unverzichtbar, weshalb beide Brenngase zusätzlich befeuchtet werden. In Schema 2-3 sind alle Wassertransportmechanismen, die in der MEA einer PEM-Brennstoffzelle stattfinden, zusammengestellt.

Neben den bereits beschriebenen Effekten kann das Wasser durch Konzentrationsunterschiede wieder von der Kathode zur Anode diffundieren. Überschüssiges Wasser wird als Dampf oder Flüssigkeit sowohl an der Anode als auch an der Kathode mit dem Gasstrom abtransportiert.

Eine optimale Abstimmung aller Bestandteile in der Brennstoffzelle ist für ein ideales Wassermanagement unverzichtbar. Dieses ist notwendig um die maximale Leistung und Langlebigkeit der Zelle zu erhalten [25]. Einerseits muss die Membran ideal befeuchtet werden, da eine unzureichende Befeuchtung zu einem höheren Widerstand und damit zu höheren Verlusten führt. Andererseits verstopft zu viel Wasser die Porenkanäle in den Elektroden, der GDL und den Flowfields.

Die auftretenden Transportmechanismen in den Flowfields und der GDL wurden bereits intensiv untersucht [26]–[29]. Krüger et al. [30] konnten beispielsweise einen Zusammenhang zwischen der Wasserverteilung in der GDL und der Flowfieldgeometrie mittels Röntgentomografie nachweisen. Dabei ist deutlich geworden, dass die Befeuchtung innerhalb einer Brennstoffzelle während des Betriebs lokal sehr unterschiedlich sein kann.

Da das Wasser an der Kathode entsteht, ist an dieser die Gefahr des Flutens deutlich höher als an der Anode. Eine Schwäche vieler bisheriger Betrachtungen ist, dass die Elektroden als infinitesimal dünne Schicht angenommen werden, was aber nicht der Realität entspricht [31]. Tatsächlich sind die Elektroden ein poröses Medium, in dem die wasserbildende Reaktion stattfindet. Modelle die dies mit berücksichtigen sind bisher unüblich. Werden die Poren in der Kathode mit Wasser gefüllt, so wird die Diffusion von Sauerstoff innerhalb der Kathode deutlich verlangsamt, so dass der Sauerstoff nicht mehr an die reaktiven Zentren herangeführt werden kann. Gleichzeitig muss aber auch Wasser in den Elektroden gehalten werden, um das in der Elektrode dispergierte Ionomer, welches die Protonen in der Elektrode an die Reaktionszentren leitet, zu befeuchten.

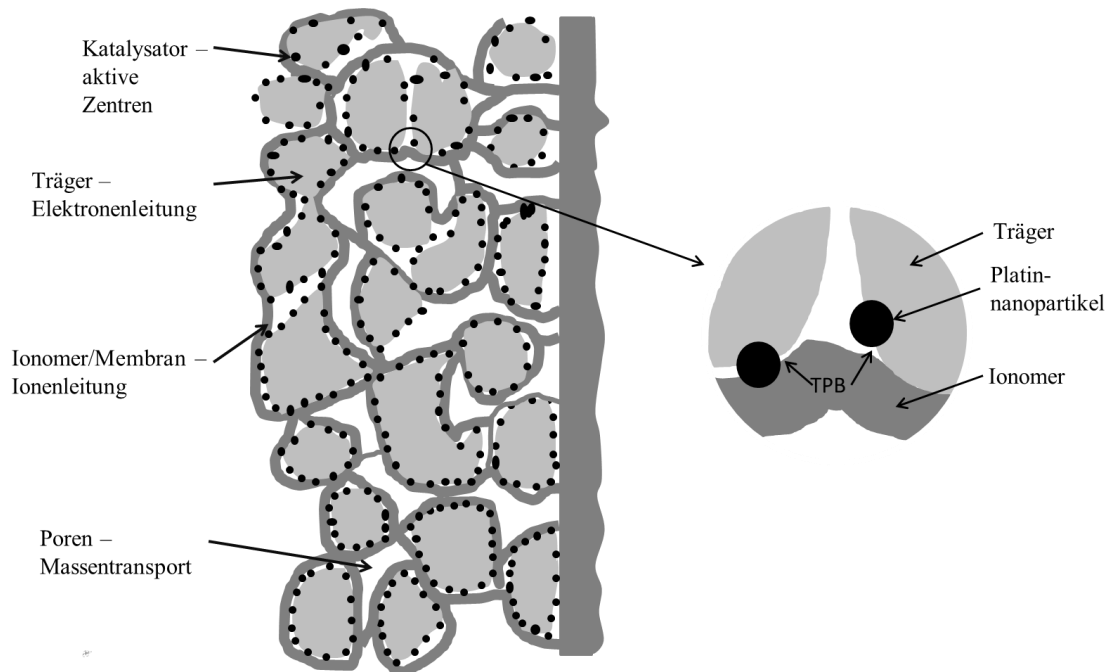
2010 haben Das et al. [32] ein eindimensionales analytisches Modell vorgestellt, das es ermöglicht, flüssiges Wasser in der Elektrodenschicht sowohl für den hydrophilen als auch für den hydrophoben Fall darzustellen. Dabei wurde beobachtet, dass die Benetzbarkeit des Trägermaterials das Flutverhalten der Elektrode kontrolliert. Hutzenlaub et al. [31] haben dieses Modell auf die 3D-Rekonstruktion einer kommerziellen Brennstoffzellenelektrode übertragen und eine spezifische Reaktionsoberfläche berechnet. Dabei konnten sie einen Zusammenhang zwischen der Hydrophob-/Hydrophilizität und der zugänglichen Oberfläche feststellen. Bis zu einer 50%igen Befeuchtung innerhalb der Kathode war die

Diffusion des Sauerstoffes nicht beeinflusst, danach zeigte die hydrophobe Struktur höhere Diffusitäten. Das dabei angenommene Modell konnte aber auch die genaue Entstehung des Wassers nicht mit berücksichtigen.

Um die in der Elektrode ablaufenden Vorgänge die durch das Wasser entstehen besser einordnen zu können, wird nun auf den Aufbau der Elektroden, deren Komponenten und deren Versagen genauer eingegangen.

## 2.4. Aufbau und Struktur der Elektrode

In den meisten konventionellen Brennstoffzellen werden Anode und Kathode aus den gleichen Materialien aufgebaut - rußgeträgerte Platin-Nanopartikel gemischt mit einem Ionomer.



Schema 2-4: Aufbau einer PEM- Brennstoffzellenelektrode mit Vergrößerung der Dreiphasengrenze.

In Schema 2-4 ist die daraus resultierende Elektrodenstruktur für ein beliebiges Trägermaterial veranschaulicht. Der Katalysator ist als Nanopartikel gleichmäßig auf der Oberfläche des Trägermaterials verteilt. Das Trägermaterial stellt die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode sicher und bildet zugleich die poröse Struktur aus, die den Massentransport in die Elektrode hinein und aus der Elektrode heraus ermöglicht. Das Ionomer ist idealerweise überall gleichmäßig verteilt und steht im Kontakt mit dem Katalysator und dem Trägermaterial. Dabei darf es den Katalysator aber nicht vollkommen bedecken. Die elektrochemische Reaktion kann nur stattfinden, wenn der Katalysator zugänglich ist und gleichzeitig Elektronen und Protonen abgeführt werden können. Diese Reaktionsfläche wird als Dreiphasengrenze (engl. triple phase boundary, TPB) bezeichnet [33] (siehe Schema 2-4). Neben der guten Erreichbarkeit der Dreiphasengrenze muss die



Elektrode eine ausreichend hohe mechanische und chemische Stabilität aufweisen um den während des Betriebs auftretenden Belastungen standzuhalten.

Das Hauptziel der Elektrodenstrukturierung ist die Erhöhung der TPB. Ein hoher Anteil an TPB bedeutet eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und eine hohe Katalysatorausnutzung, da Katalysatoren, die nicht an die TPB angeschlossen sind, auch nicht an der Reaktion teilnehmen. Bis zu 90% des eingesetzten Platins sind dabei durch eine schlechte Anbindung nicht an der Reaktion beteiligt [34]. Durch umfangreiche Forschungen ist es in den letzten Jahren gelungen, den Platinanteil in der Brennstoffzelle von 4 mg/cm auf 0,05 mg/cm zu senken [35], dies setzt allerdings einen idealen Kontakt aller Komponenten voraus.

Hierzu ist die Ionomerverteilung innerhalb der Elektrode ein entscheidender Faktor. Litster et al. konnten zeigen, dass der ideale Nafion<sup>®</sup>-Gehalt einer PEMFC bei ca. 33% liegt [36]. Eine zu geringe Menge an Ionomer führt zu einem unzureichenden Kontakt zum Ionenleiter, eine zu hohe Menge zu elektrisch isolierten Teilen in der Zelle; beides senkt die TPB. Scheiba et al. konnten mit Elektronenmikroskopie die Verteilung des Ionomers in PEM-Elektroden darstellen [37].

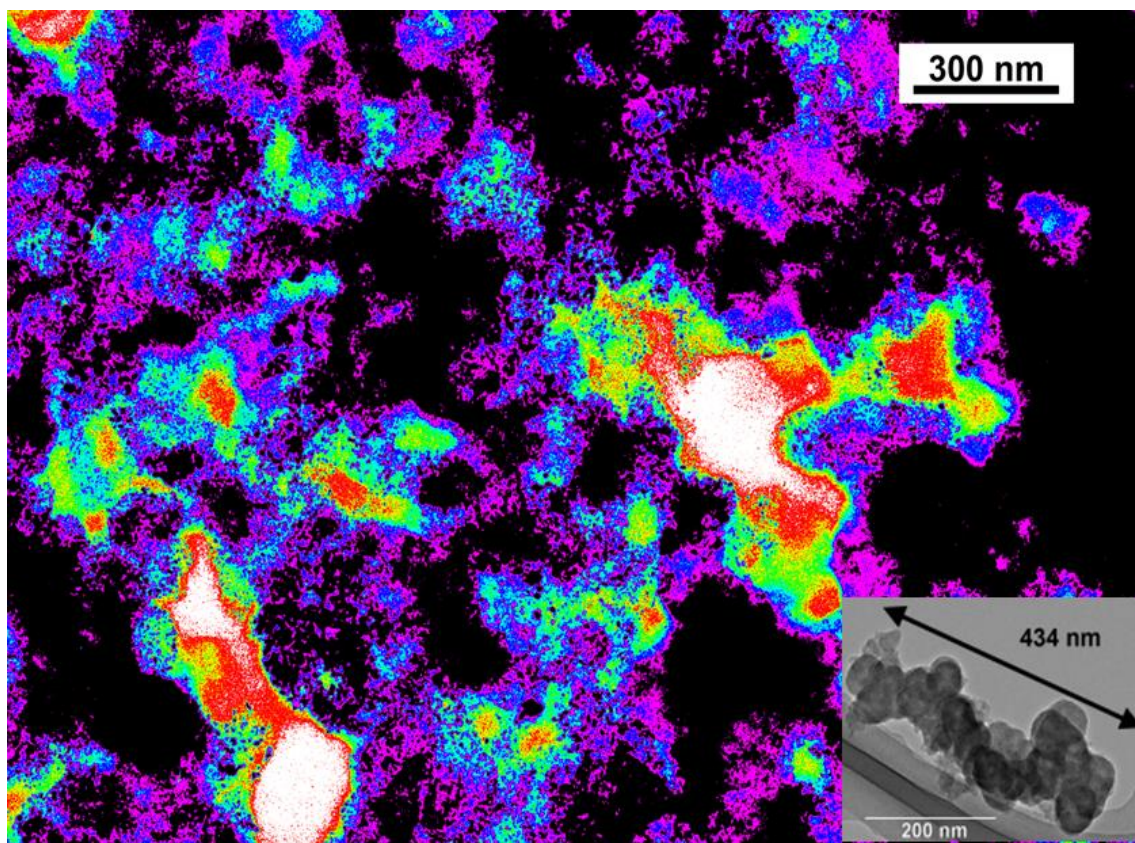


Abbildung 2-4: Eingefärbte Darstellung eines Elektrodendünnschnittes (weiß = Pore; schwarz = Katalysator), Inset: TEM-Aufnahme eines Agglomerats des verwendeten Trägers (Vulkan XC 72) [38].

In der Realität ist die Verteilung der einzelnen Komponenten allerdings nicht immer ideal. Scheiba konnte in seiner Dissertation mit Hilfe von Elektronenenergieverlustspektroskopie-Messungen zeigen, dass die Verteilung des Ionomers nicht homogen ist, sondern in den



Poren eine komplexe faserförmige Struktur ausbildet [38]. Außerdem konnte er zeigen, dass die Struktur des Trägermaterials maßgeblich die Struktur der Elektrode beeinflusst. Abbildung 2-4 zeigt einen Querschnitt einer Elektrode, in dem die Poren weiß und das geträgerte Katalysatormaterial schwarz dargestellt sind. In der unteren rechten Ecke ist zusätzlich ein typisches Agglomerat des verwendeten Kohlenstoffträgers gezeigt. Die schwarzen Felder weisen ähnliche Formen wie das Agglomerat auf. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die Beschaffenheit und das Verhalten des Trägermaterials den Aufbau der Elektrode maßgeblich mit beeinflussen.

Somit öffnet sich durch die gezielte Veränderung der Morphologie des Trägermaterials ein völlig neues Feld um die Leistung der Brennstoffzelle nachhaltig zu beeinflussen. Um die gemessenen Leistungsunterschiede eindeutig der Morphologie des Trägermaterials zuschreiben zu können müssen hierfür „chemisch gleiche“ Materialien verwendet werden, da die Oberfläche des Trägermaterials Einfluss auf die Abscheidung des Edelmetallkatalysators hat [4].

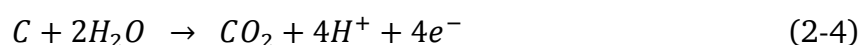
## 2.5. Anforderungen an Trägermaterialien

Das Hauptziel der Katalysatorforschung ist es, kostengünstige Hochleistungskatalysatoren mit hoher Langzeitstabilität bereitzustellen [39]. Hierzu eignen sich geträgerte Katalysatorsysteme besonders gut, da diese einerseits zu einer besseren Verteilung und einer engeren Größenverteilung der Katalysatornanopartikel [40] führen. Andererseits kann die chemische Reaktion durch das Trägermaterial positiv beeinflusst werden, indem dieses selber an der Reaktion teilnimmt [41]. Auch die Langzeitstabilität des Katalysators kann durch den Träger verbessert werden [42].

Die grundlegenden Anforderungen an Trägermaterialien für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind [43]:

- Eine hohe spezifische Oberfläche; dies führt zu einer guten Dispersion der Edelmetallnanopartikel auf der Oberfläche
- Hohe Stabilität unter trockenen und feuchten Bedingungen bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 150 °C)
- Eine hohe elektrochemische Stabilität während des Brennstoffzellenbetriebs

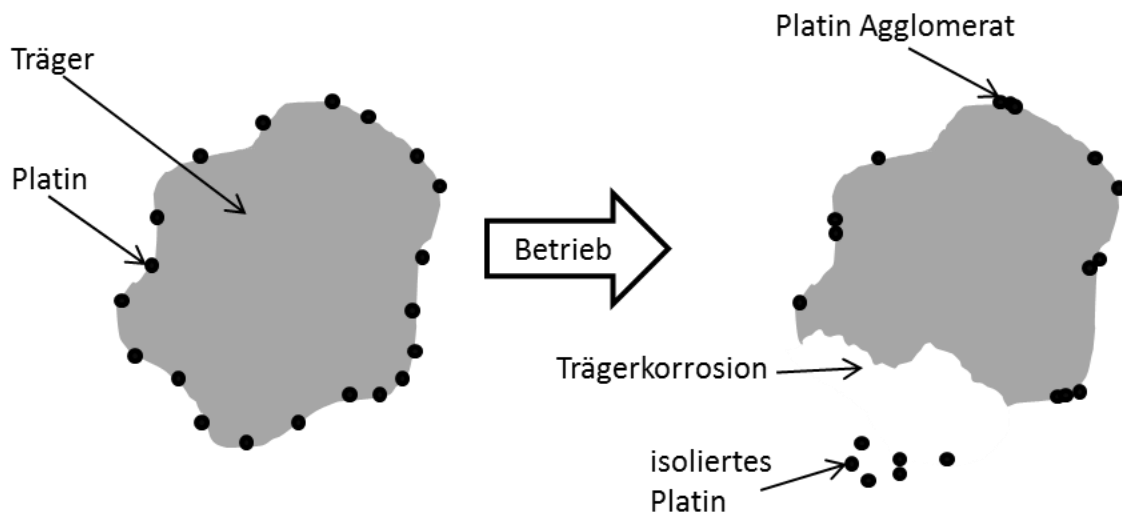
Das am weitesten verbreitete Trägermaterial ist Ruß. Dieser bietet eine hohe spezifische Oberfläche, ist kostengünstig herstellbar und einfach in der Handhabung, allerdings degradiert der Ruß während des Brennstoffzellenbetriebs bereits bei Potentialen von 0,6 V (RHE) [44] nach Gleichung (2-4).



Bei Raumtemperatur wird an reinem Ruß in feuchter Umgebung eine beginnende Kohlenstoffoxidation erst bei Potentialen über 1,0 V beobachtet [45]. Die Anwesenheit des

Platins und das saure Milieu in der PEM wirken allerdings katalysierend auf die Reaktion [44]. Neben der Kohlenstoffkorrosion wird während des Betriebs auch noch eine Agglomeration der Träger, Ostwaldreifung [46] und ein Ablösen des Katalysators vom Träger festgestellt [47].

Die häufigsten Degradationsmechanismen sind in Schema 2-5 nochmals veranschaulicht. Für ein tieferes Verständnis sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen, Shao et al. haben 2007 in einem Übersichtsartikel die wichtigsten Mechanismen zusammengestellt [47].



Schema 2-5: Degradationsmechanismen von Platin auf Rußträgern während des Brennstoffzellenbetriebs (nach [47]).

Um die Trägerdegradation zu verhindern und damit die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle zu erhöhen, wird intensiv an neuartigen Trägern geforscht. Antolini hat 2008 einen Übersichtsartikel über verschiedene Kohlenstoffmaterialien als Trägermaterialien [48] veröffentlicht. 2009 veröffentlichte er gemeinsam mit Gonzalez einen weiteren Übersichtsartikel über Polymere als Trägermaterialien [49]. Dabei beschreibt er neuartige Kohlenstoffmaterialien wie CNT und deren Eignung als Trägermaterialien unter Berücksichtigung des Einflusses der physikalischen Oberflächeneigenschaften auf die elektrochemische Leistung des Katalysators. Im zweiten Artikel fasst er den Stand der Wissenschaft zu Metall-Polymer-Kompositen und deren Eignung als Trägermaterialien zusammen. Dabei stellt er eine bessere Toleranz des Katalysators gegen Kohlenstoffmonoxid in den Vordergrund. In beiden Artikeln kommt er zu dem Schluss, dass die „neuartigen“ Trägermaterialien die Anforderungen an ein Trägermaterial für Brennstoffzellen erfüllen, bei deren Einsatz aber neue Herausforderungen aufgrund von Änderungen der porösen Struktur des Trägers und damit auch der Elektrode auftreten.

Als weitere Alternative für Trägermaterialien bieten sich oxidische Keramiken an. Diese untersuchte u. a. Wolz in seiner Dissertation [15]. Zuerst musste eine geeignete Synthese der Platin-Nanopartikel auf den Oxiden entwickelt werden. Anschließend konnte auch bei diesen Systemen ein Einfluss des Trägermaterials auf die ORR festgestellt werden. Eine

---

weitere Herausforderung bei der Verwendung von oxidischen Keramiken ist deren geringe spezifische Oberfläche (z.B.  $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bei Antimon dotiertem Zinn Oxid (ATO) [Herstellerangabe]). Dies führt bei der Verwendung von klassischen Präparationsverfahren zu sehr dichten Elektrodenstrukturen, die geringe Leistung zeigen [17]. Eine Verbesserung der Leistung von Brennstoffzellen mit diesen Trägern kann durch eine gezielte Einstellung der Morphologie der Trägermaterialien [17] oder durch eine Strukturierung der Elektrode [15] erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Stabilität des Trägermaterials ist die Dotierung von Kohlenstoffen mit Stickstoff [50]. Diese zeigen eine verbesserte katalytische Aktivität und Langzeitstabilität für die ORR, die durch eine hohe und gleichmäßige Platinverteilung verursacht wird [50]. Simulationen zeigen, dass dies durch eine Platin-Stickstoff-Wechselwirkung erzeugt wird [51]. Diese stickstoffdotierten Kohlenstoffe zeigen bereits eine intrinsische Aktivität für die ORR [52].

Auf die in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien (CNT, Polyanilin (PANI), und karbonisiertes PANI) wird in Kapitel 3 nochmals genauer eingegangen.

## **2.6. Präparation und Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden**

Nicht nur der geträgerte Katalysator und seine Form haben Einfluss auf die Leistung der Brennstoffzelle, sondern auch der Präparationsprozess. Die Standardherstellungsverfahren in Forschung und Industrie sind das Airbrush-Verfahren und das DECAL-Verfahren nach Wilson und Gottesfeld [53]. Beide Verfahren bringen eine Tinte, die aus dem Katalysator, Ionomer und anderen Zusatzstoffen besteht, eher beliebig auf das Substrat auf. Durch die Verwendung von verschiedenen Methoden, z.B. aus dem Engineering oder der Biotechnologie, wurde versucht eine Strukturierung der Elektrode zu erzeugen. Hierzu wurden diese Methoden abgewandelt und stetig weiterentwickelt.

Taylor et al. verwendeten [54] einen Tintenstrahldrucker um die Elektrode direkt auf die GDL zu drucken. Hierdurch konnten sie MEAs mit einer sehr geringen Beladung ( $0,020 \text{ mg cm}^{-2}$ ) und einer exzellenten Platinausnutzung ( $16 \text{ mW mg}^{-1}$ ) erreichen. Aber auch bei dieser Methode werden Katalysator und Ionomer in der Tinte willkürlich vermischt. In dem ursprünglich von Decher entwickelten Layer-by-Layer (LbL)-Verfahren [55] werden Substrate abwechselnd in eine anionische und kationische Lösung aus organischen Komponenten getaucht. An jeden dieser einzelnen Tauchschritte schließt sich ein Waschschrift an. Durch die elektrostatischen Anziehungskräfte entstehen stabile Mehrschichtsysteme aus dünnen Einzelschichten. Diese Methode wurde 2006 erstmals von Farhat et al. genutzt um MEAs herzustellen [56] und 2006 von Izquierdo et al. weiterentwickelt [57]. Die Weiterentwicklung bestand darin, das abwechselnde Tauchen eines Substrats durch ein abwechselndes Sprühen zu ersetzen. Dieses schnellere Sprühverfahren wurde von Michel et al. [19] verwendet um MEAs zu präparieren. Hierbei wurden zwei ionische Tinten abwechselnd auf eine senkrechtstehende Nafion<sup>®</sup>-Membran aufgesprüht. Dabei genügt das Abfließen der Tinten nach jedem Sprühschritt zur Entfernung

---

überschüssigen Materials, so dass auf das Spülen nach jedem Schritt verzichtet werden kann. Auch dieses Verfahren wurde nochmals weiterentwickelt: Wolz et al. [19] heizten die senkrechtstehende Nafion<sup>®</sup>-Membran während des Sprühens, so dass das Abfließen der Tinte und damit der Katalysatorverlust verringert wurde. Hierdurch konnte die Platinausnutzung um das Fünffache erhöht werden.

Um den Schichtaufbau der Elektroden abzubilden, benutzten viele Arbeiten elektronenmikroskopische Techniken, die den Querschnitt einer Elektrode darstellen [17], [58]–[62]. Diese ermöglichen allerdings nur eine zweidimensionale Darstellung der Elektrodenstruktur und erlauben somit keine vollständigen Aussagen über den Aufbau einer Elektrode und wie dieser die Leistung einer Brennstoffzelle beeinflusst. Der größte Nachteil dieser Untersuchungen liegt allerdings in der Probenpräparation. Hierbei können beim Brechen der MEA in flüssigem Stickstoff oder beim Schneiden Präparationsartefakte, wie herausgebrochene Agglomerate oder ein Zerdrücken der Elektrode, auftreten.

Andere Untersuchungsmethoden, wie Quecksilberporosimetrie, Pyknometrie und Kleinwinkelstreuung (engl. small angle X-ray scattering, SAXS) für poröse Materialien wurden auch zur Untersuchung von Brennstoffzellenelektroden eingesetzt. Quecksilberporosimetrie liefert Informationen über Porosität, Größenverteilung der Poren und Tortuosität der Elektrode [36], [37], [63]. Pyknometrie wurde eingesetzt um die Dichte des Materials zu untersuchen [64]. SAXS-Experimente erlauben eine Beobachtung der Größenänderung des Katalysators während des Betriebs der Zelle [65]. Aber all diese Untersuchungen liefern keine Erkenntnisse über den genauen Aufbau der Elektrode und deren lokale Struktur. Häufig ist die Handhabung dieser Methoden auch schwierig, da nur geringe Mengen an Probe vorliegen oder die Elektrode nicht zerstörungsfrei von der Membran getrennt werden kann. Der Einfluss der Membran auf die Messergebnisse kann nicht durch einfache Subtraktion von den Ergebnissen der Elektrode getrennt werden.

Eine Verbesserung des Verständnisses der Elektrodenstruktur gelang durch die Nutzung von fokussiertem Ionenfeinstrahl in Kombination mit Elektronenmikroskopie (engl. focused ion beam-scanning electron microscope, FIB-SEM). Diese Methode ermöglicht es, Proben mit einer Auflösung von bis zu 5 nm tomographisch darzustellen. Die erste 3D-Darstellung einer PEM-Brennstoffzellenelektrode gelang Ziegler et al. [66] im Jahr 2011. Dabei konzentrierten sie sich auf die Bestimmung der Porosität und Porengrößenverteilung innerhalb einer kommerziellen MEA. Kurz darauf folgte eine Reihe von Untersuchungen mittels dieser Methode.

Die Nutzung dieser Methode ermöglichte es beispielsweise Zils et al. [67] erstmals, den Einfluss der Elektrodenpräparation auf die Elektrodenstruktur zu visualisieren. Hierzu wurden zwei Elektroden aus den gleichen Trägermaterialien hergestellt. Die eine über ein klassisches Airbrushverfahren, die andere über ein Mehrschichtsprühverfahren. Hierbei konnte ein deutlicher Unterschied in der lokalen und globalen Porenverteilung der Elektroden festgestellt werden. Zusätzlich zu den Unterschieden in der Elektrode verglichen die Forscher noch die Ergebnisse der FIB-SEM-Tomographie mit TEM-Untersuchungen an

---

Ultradünnschnitten. Dabei konnten sie feststellen, dass beide Untersuchungsmethoden eine gute Übereinstimmung aufweisen.

Schulenberg et al. [68] untersuchten die Auswirkungen der Kohlenstoffkorrosion an einer realen Brennstoffzellenelektrode. Sie konnten einerseits zeigen, dass die Platin-Nanopartikel während des Betriebs, abhängig von der Art der Belastung, wachsen. Andererseits stellten sie dar, wie Start/Stopp-Wechselbelastungen zu einer deutlichen Verdichtung der Elektrode führen. Thiele et al. [69] rekonstruierten und untersuchten eine kommerzielle Kathode, um daran den Gas- und Wassertransport innerhalb der Elektrode mittels einer Kontinuums-hydrodynamischen Simulation darzustellen. Ebenso erstellten Hutzenlaub et al. eine Simulation der Wasserverteilung innerhalb einer mittels FIB-SEM rekonstruierten MEA [31]. In einer weiteren Veröffentlichung veranschaulichten Hutzenlaub et al. [70] den Einfluss einer Vergrößerung der Voxelstruktur auf die Ergebnisse der Simulation (Voxel = 3D-Pixel). Während die Porosität unabhängig von der gewählten Voxelgröße ist, sinkt die spezifische Oberfläche mit zunehmender Vergrößerung der Voxel. Die durchschnittliche Porengröße und die durchschnittliche Korngröße des Feststoffanteils dagegen steigen mit zunehmender Vergrößerung.

Trotz zahlreicher Veröffentlichungen steht die Untersuchung von PEM-Elektroden mittels FIB-SEM noch am Beginn ihrer Möglichkeiten. Lange et al. [71] nutzten zwei unabhängige Geräte für das FIB-Schneiden und die SEM-Bilddarstellung. Hierbei konnten deutlich feinere Strukturen in den Bildern aufgelöst werden, als dies in vorangegangenen FIB-SEM-Studien in einem Gerät der Fall war. Als Ursache hierfür wurde eine erhöhte Redeposition von Material in den kombinierten Geräten ermittelt. Dies kann allerdings durch eine angepasste Probenpräparation vermieden werden (vgl. Kapitel 4.5.8).

Eine besondere Schwierigkeit stellt die Datenhandhabung der aufgenommenen Bilder dar. Diese müssen zueinander ausgerichtet und anschließend binarisiert werden. In Abhängigkeit davon wie die Binarisierung durchgeführt wird, können verschiedene Ergebnisse erhalten werden [72]. Die Ursache hierfür ist, dass in hochporösen Materialien, wie sie bei PEM-Brennstoffzellenelektroden vorliegen, in der Abbildung nicht nur die Schnittfläche, sondern auch darunter liegende Bereiche sichtbar sind (vgl. Abbildung 2-5).

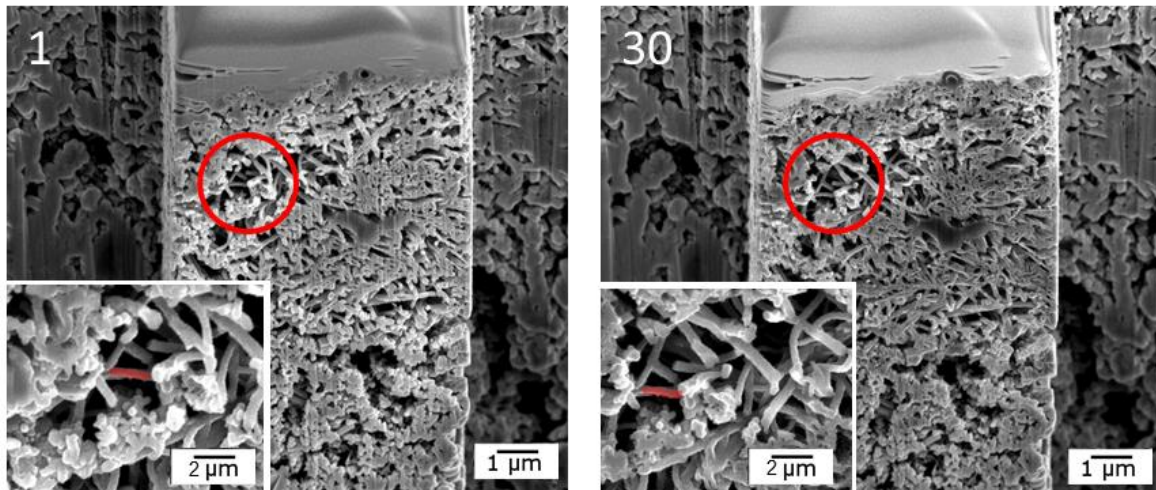


Abbildung 2-5: Erste und 30. Aufnahme einer eigenen FIB-SEM Probe. Der markierte Probenbereich ist in beiden Bildern vorhanden, allerdings leicht verschoben.

Häufig verwendete automatisierte Binarisierungsalgorithmen wie der Otsu-Algorithmus [73], können bei geringfügiger Änderung von Parametern signifikante Unterschiede im Ergebnis der Binarisierung aufweisen [74]. Daher wurde von Prill et al. ein mehrstufiges mathematisches Modell entwickelt [72]. Dieses hat bereits an der Genauigkeit der Rekonstruktion von simulierten Daten mit einer Porosität von 60% sein Potential bewiesen. Bisher war es allerdings nicht möglich, diese Ergebnisse auf reale FIB-SEM-Daten einer Brennstoffzellenelektrode zu übertragen.



---

### 3. Trägermaterialien mit unterschiedlicher Morphologie

---

Um die Struktur von Gasdiffusionselektroden gezielt zu beeinflussen, sollen in dieser Arbeit neuartige Materialien eingesetzt werden, deren Morphologie durch die Synthesbedingungen beeinflusst werden kann. Besonders die Herstellung eindimensionaler Träger, mit denen horizontalstrukturierte Elektroden über ein weiterentwickeltes LbL-Verfahren hergestellt werden sollen, steht im Fokus. Hierzu bietet sich eine Vielzahl von Materialien an, die alle mit unterschiedlicher Morphologie synthetisiert werden können. Da es nicht möglich ist, in einer einzigen Dissertationsarbeit alle diese Materialien zu untersuchen, wurde bereits vor Beginn der Arbeit eine Auswahl getroffen. Einerseits wurden kommerzielle CNT verwendet, die im Laufe der Arbeit durch vom Projektpartner hergestellte CNT mit vertikaler Strukturierung ersetzt wurden. Diese wurden mit Polyanilin (PANI) kombiniert, welches durch seine protonenleitenden Eigenschaften das Nafion® in der Elektrode komplett ersetzen kann. Dieses PANI wurde während dieser Arbeit auch karbonisiert, wodurch neue grundlegende Erkenntnisse über den Elektrodenaufbau erarbeitet werden konnten.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Trägermaterialien, deren Eigenschaften, deren Synthese und weitere Anwendungsgebiete.

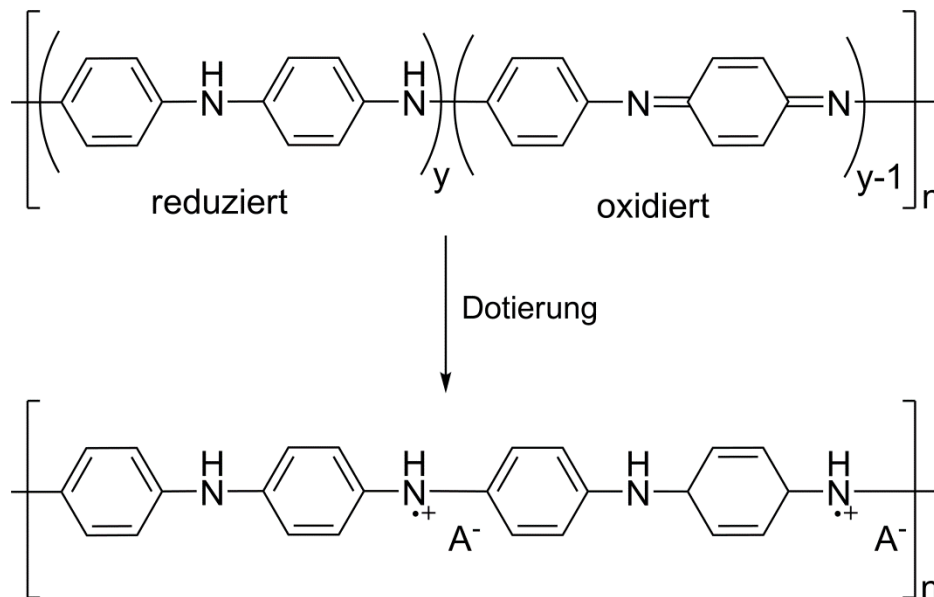
#### 3.1. Polyanilin (PANI)

Polyanilin ist eines der ältesten synthetisch herstellbaren leitfähigen Polymere. Erstmals berichtete H. Letheby 1862 von der Entstehung einer blauen Substanz bei der Zugabe von Reduktionsmittel zu Anilin [75]. Damals wurde Polyanilin aufgrund seiner starken Färbung lediglich als Nachweis für das in der Färbindustrie wichtige Anilin verwendet. Aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit ist Polyanilin heutzutage nicht mehr nur in der Färbemittelindustrie von Interesse, sondern auch für die Herstellung von elektroorganischen Bauteilen [76] oder anderen materialwissenschaftlichen Anwendungen [77].

##### 3.1.1. Eigenschaften

PANI wird oft als intrinsisch leitfähiges Polymer bezeichnet, da es in seiner Salzform, dem Emeraldinsalz, ohne weitere Zusätze leitfähig ist. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem des heterozyklischen Polymers verursacht. Die Grundform des Polyanilins besteht aus abwechselnd auftretenden reduzierten und oxidierten Wiederholungseinheiten (Schema 3-1). Die Protonierung/Deprotonierung des PANI kann durch einfaches Lagern in einer Säure/Lauge erfolgen. Unter den leitfähigen Polymeren ist PANI aufgrund seiner einfachen Synthese, seiner chemischen Stabilität, seiner einfachen Dotierchemie und seiner großen Oberfläche einzigartig [49]. Die Leitfähigkeit des PANI kann durch Dotierung um 15 Größenordnungen bis hin zu einer Leitfähigkeit von  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  variieren [78]. Dabei sind sowohl Elektronen als auch Protonen am Leitungsmechanismus beteiligt.

Ein erstes Indiz für die elektrische Leitfähigkeit des vorliegenden PANI ist die Färbung. Während das elektrisch leitfähige Emeraldinsalz tiefgrün ist, ist das isolierende Pernigranilin bläulich.



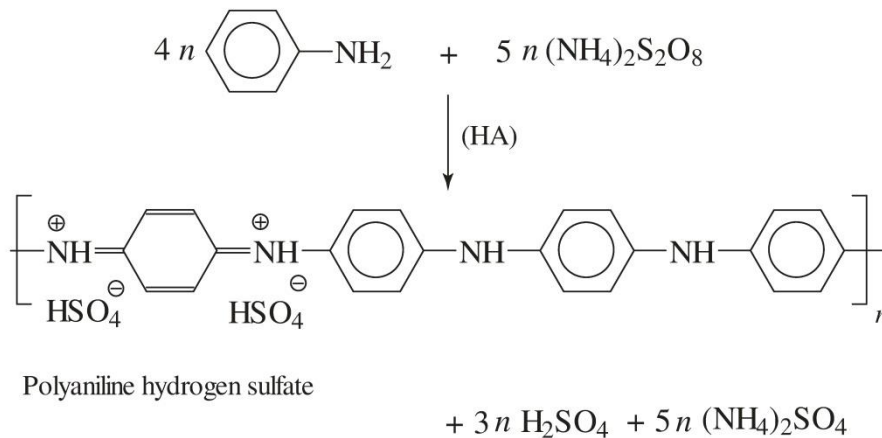
Schema 3-1: oben: PANI bestehend aus reduzierter und oxidiertem Wiederholungseinheit; unten: durch Protonierung erzeugte Emeraldinsalz-Form (nach [79]).

Wird das PANI mit Schwefelsäure dotiert, wird es zusätzlich protonenleitfähig, so dass auf das teure Nafion<sup>®</sup> in der Elektrode verzichtet werden kann. Gleichzeitig würde hierdurch die vorhandene TPB deutlich erhöht und somit die Effizienz der Zelle gesteigert. Neben der Elektronen- und Protonenleitfähigkeit ist die chemische Stabilität in Säuren eine wichtige Grundvoraussetzung zur Nutzung in einer Brennstoffzelle. Brozova et al. [80] konnten in 5 M Schwefelsäure eine gute Stabilität nachweisen. Auch bei den in der Brennstoffzelle üblichen Temperaturen zeigt PANI eine ausreichende Stabilität. Chandrakanthi et al. [81] konnten nachweisen, dass reines PANI bei Temperaturbehandlungen bis 100 °C keine nennenswerten Massenverluste aufweist, obwohl bei diesen Temperaturen bereits eine Quervernetzung einsetzt, die mit zunehmender Zeit weiter steigt. Dies geht mit einer Zunahme der Molekularmasse einher. Dabei konnte auch mit steigender Quervernetzung eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden.

### 3.1.2. Synthese

PANI wird durch eine oxidative Polymerisation aus Anilin hergestellt. Die Polymerisation kann dabei elektrochemisch oder nasschemisch erfolgen. Am häufigsten wird eine nasschemische Syntheseroute mit Ammoniumperoxodisulfat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> als Oxidationsmittel verwendet. Schema 3-2 zeigt die Reaktionsgleichung in wässrigem, saurem Medium. Als Nebenprodukt entsteht Schwefelsäure.





Schema 3-2: Oxidation von Anilin mit Ammoniumperoxodisulfat in wässrigem, saurem Medium erzeugt PANI-Hydrogensulfat, Schwefelsäure und Ammoniumsulfat (aus [82]).

Die Entstehung von Schwefelsäure wird durch ein Sinken des pH-Wertes während des Reaktionsprozesses deutlich. Unabhängig vom pH-Wert der zu Beginn verwendeten Lösung liegt nach Beendigung der Polymerisationsreaktion ein pH-Wert von 1,2 vor [82]. Abbildung 3-1 zeigt den Verlauf des pH-Wertes und der Temperatur der Reaktion in zwei verschiedenen Medien. In beiden Fällen zeigt sich bei Unterschreiten eines pH-Wertes von 2,2 eine deutliche Zunahme der Bildung von Schwefelsäure. Dies ist mit einem sprunghaften Anstieg der Temperatur gekoppelt.

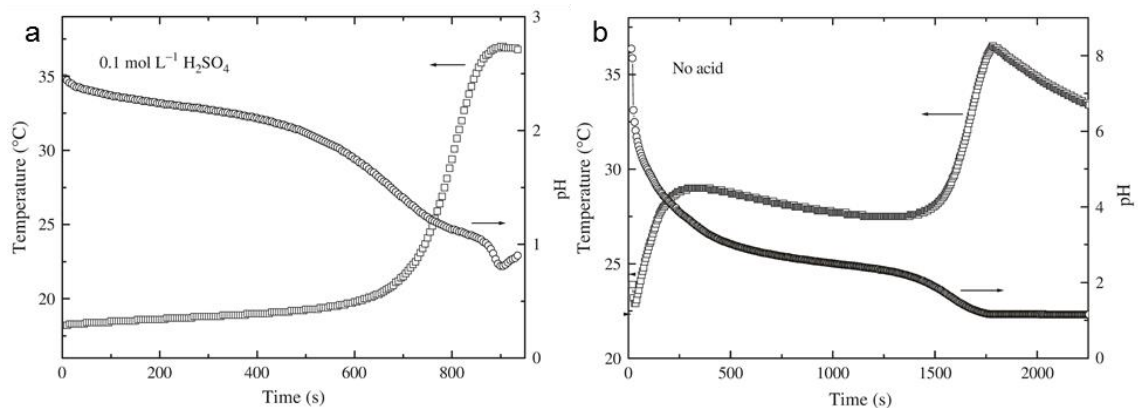


Abbildung 3-1: Änderung der Temperatur (Rechtecke) und des pH-Wertes (Kreise) bei der Oxidation von 0,2 M Anilin mit 0,25 M Ammoniumperoxodisulfat in (a) 0,1 M Schwefelsäure, (b) Wasser (aus [82]).

Fällt der pH-Wert der Reaktionslösung unter einen Wert von 4, werden die Anilin-Moleküle ( $pK_a=4,6$ ) protoniert und liegen als Anilin-Kationen vor [83]. Sinkt der pH-Wert noch weiter, liegen immer mehr Anilin-Kationen vor. Dies führt zu einer Änderung des Reaktionsmechanismus unterhalb von pH 2,2. In starken Säuren liegt eine kurze Induktionszeit vor, in schwachen Säuren ist diese dagegen länger. Unabhängig vom Start-pH liegt der gleiche Reaktionsmechanismus vor, sobald der pH-Wert unter 2 fällt. Bei diesem pH-Wert wird das Pernigranilin, ein oxidiertes Oligomer des Anilins, protoniert. Diese Protonierung wird durch die typische Blaufärbung der Reaktionsmischung deutlich,

---

die eine Vorbedingung für die Ausbildung von leitfähigem PANI mit hohen Molekularmassen ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung des leitfähigen PANI von den Zwischenprodukten des Anilins abhängig ist [83].

Diese Abhängigkeit kann bei der Formkontrolle des PANI ausgenutzt werden. Stejskal et al. haben die verschiedenen Nanostrukturen des PANI und die Rolle der Oligomere in deren Bildungsprozess in einem Übersichtsartikel beschrieben [84]. Durch Änderung des pH-Wertes und durch Auswahl der Säure können granulares PANI, PANI-Fasern oder PANI-Nanoröhren hergestellt werden. Außerdem ist es möglich, kolloidale Partikel oder Nano- und Mikrokugeln herzustellen.

Wird die Synthese in Schwefelsäure oder einer schwachen Säure durchgeführt, ist das erhaltene Material chemisch identisch. Dies ergibt sich daraus, dass Schwefelsäure während der Reaktion entsteht (vgl. Schema 3-2). Hierdurch wird das entstehende PANI mit Sulfongruppen dotiert [79]. Durch Herabsenken der Temperatur kann die Kettenlänge des erzeugten PANI noch erhöht werden. Gleichzeitig führt dies zu einer Verbesserung der Ausbeute an Nanofasern oder Nanoröhren während deren Synthese [85].

### **3.1.3. Anwendung**

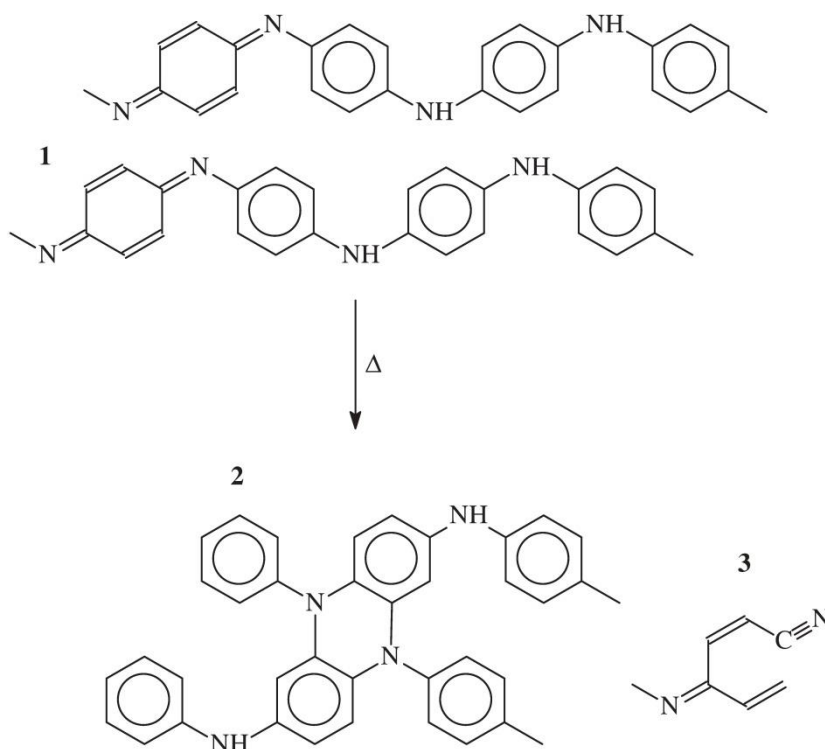
Das häufig auch als organisches Metall bezeichnete PANI hat eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und der hohen chemischen Beständigkeit findet es Anwendung als Beschichtung von Leiterplatten [86] und im Korrosionsschutz [87]. Dabei findet PANI auch als Beschichtung von Bipolarplatten von PEM-Brennstoffzellen Einsatz [88]. Hierzu wurde rostfreier Stahl elektrochemisch mit PANI beschichtet. Dabei wurde ein verbesserter Korrosionswiderstand mit einer annehmbaren Erhöhung des Kontaktwiderstandes beobachtet. Allerdings wurde in der Studie nicht auf Kosten, Langzeitstabilität und die Möglichkeit einer Massenproduktion eingegangen.

Da die elektrische Leitfähigkeit von PANI durch die Synthese von halbleitend bis elektrisch leitend eingestellt werden kann, liegt seine Hauptanwendung in der organischen Elektronik. Polymere lassen sich großflächig auf beliebige Substrate aufbringen, wodurch auch flexible Elektronik hergestellt werden kann. Da die Polymere auch im Mikrometerbereich strukturiert werden können, ist es möglich komplexe Schaltungen wie Dünnschichttransistoren (engl. thin film transistors, TFT) herzustellen [89]. In einem Übersichtsartikel haben Bhadra et al. [90] mehr als 20 mögliche Anwendungen des PANI aufgezählt. Dazu gehören unter anderem Solarzellen, Dioden, Sensoren für toxische Gase, Säure-Lauge-Indikatoren und Membranen zur Gastrennung.

Auch die Eignung als Trägermaterial für Brennstoffzellen oder andere Anwendungen in der heterogenen Katalyse wurden bereits mehrfach untersucht [49], [91]–[95]. Vor allem durch den kombinierten Einsatz von PANI und geträgerten Katalysatoren konnte eine Stabilisierung der Edelmetallnanopartikel erreicht werden [93]. Ein verwandtes Einsatzgebiet ist die Verwendung als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von stickstoff-dotierten Kohlenstoffen.

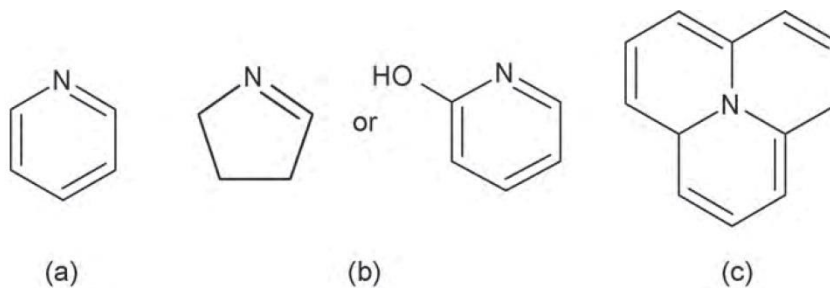
### 3.1.4. Karbonisieren von PANI

Stickstoffdotierte Kohlenstoffe spielen eine bedeutende Rolle als langzeitstabile Trägermaterialien [41]. Das Karbonisieren von PANI bietet dabei die Möglichkeit formkontrollierte Trägermaterialien zu erzeugen ohne Änderungen der Morphologie zu verursachen [96]. Hierzu wird das Ausgangsmaterial unter Inertgas auf Temperaturen bis zu 1000 °C erhitzt. Dabei kommt es zu einer Quervernetzung der einzelnen PANI-Moleküle (Schema 3-3).



Schema 3-3: Prozesse während des Karbonisierens von PANI: während des Erhitzens im Inertgas bildet PANI (1) phenazinähnliche Vernetzungen (2) mit Nitril-Anteil (3) aus (aus [96]).

Während des kompletten Karbonisierungsprozesses wird ein mehrstufiger Massenverlust beobachtet. Der gesamte Massenverlust ist abhängig von der verwendeten Maximaltemperatur und liegt zwischen 40 Gew.% bei 600 °C und 53 Gew.% bei 1100 °C [97]. Mit zunehmender Karbonisierung wird auch eine Abnahme des im PANI enthaltenen Stickstoffs beobachtet. Der Stickstoffgehalt kann einerseits durch Elementaranalyse, andererseits durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) nachgewiesen werden. Die XPS bietet den Vorteil, dass neben dem Stickstoffgehalt, durch mathematisches Entfalten des Peaks, auch genau bestimmt werden kann, in welcher Bindungsgeometrie der Stickstoff vorliegt. Diese möglichen Konfigurationen sind in Schema 3-4 dargestellt.



Schema 3-4: Typische Stickstoffgruppen in stickstoffdotierten Kohlenstoffen. (a) Pyridin, (b) Pyrrol oder Pyridon und (c) Quinolinium (aus [97]).

Pyridinisch gebundener Stickstoff ersetzt ein Kohlenstoffatom im regulären Sechseck des Graphitgitters auf einer Eckposition. Hierdurch kommt es zu einer lokalen Erhöhung der Valenzelektronen. Ist der Stickstoff pyrrolisch gebunden, so liegt er in einem Fünfeck vor. Der vierfach gebundene Stickstoff ersetzt vollwertig ein Kohlenstoffatom an einem beliebigen Platz des Graphitgitters.

### 3.2. Kohlenstoffnanoröhren (CNT)

Kohlenstoff kann in mehreren verschiedenen Modifikationen auftreten (vgl. Abbildung 3-2), welche sich in ihren chemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden.

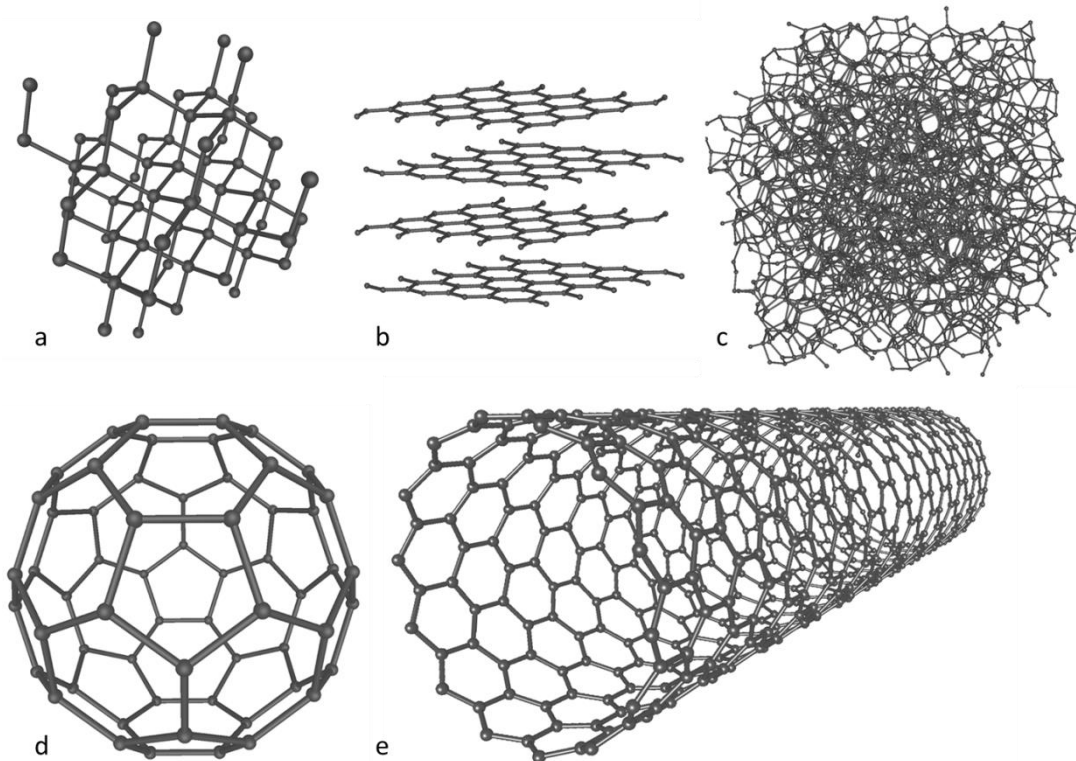


Abbildung 3-2: Kohlenstoff in unterschiedlichen Bindungskonfigurationen. (a) Diamant, (b) Graphit, (c) Ruß (amorph), (d) Fulleren, e) CNT (nach [98]).

Im Diamant ist jedes Kohlenstoffatom kovalent an vier andere Kohlenstoffatome gebunden. Die Valenzelektronen liegen somit mit einer tetraederförmigen  $sp^3$ -Hybridisierung vor. Die Atome sind in einem kubischflächenzentrierten Gitter mit besetzten Tetraederlücken angeordnet. Diamant ist, bei Normalbedingungen, der härteste bekannte Stoff (Mohs-Härte 10), elektrisch isolierend, thermisch sehr leitfähig und optisch transparent. Im Graphit dagegen liegen die Kohlenstoffatome mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung vor. Hierdurch bildet sich eine schichtartige Struktur einzelner Graphenschichten aus, die nur durch van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind. Graphit ist elektrisch leitfähig und optisch intransparent. Im amorphen Kohlenstoff liegt keine Fernordnung der Atome vor, die Atome besitzen sowohl  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -Hybridisierung mit beliebigem Verhältnis zueinander. Werden Graphitschichten zu einer Kugel verbunden, entstehen Fullerene. Diese unterscheiden sich in der Anzahl der enthaltenen Kohlenstoffatome (C60, C70, C540). Kohlenstoffnanoröhren sind eine seit 1991 bekannte Modifikation des Kohlenstoffs [99]. Ihre Struktur kann als aufgerollte Graphitschichten erklärt werden. CNT treten einwandig als SWCNT (engl. single wall carbon nanotubes) und mehrwandig als MWCNT (engl. multi wall carbon nanotubes) auf.

### 3.2.1. Eigenschaften

Kohlenstoffnanoröhren besitzen eine Reihe von herausragenden Eigenschaften, die sie für die Anwendung in vielen Bereichen interessant machen. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Abbildung 3-3 zusammengefasst. Genauer eingehen werde ich hier nur auf die für die Anwendung in Brennstoffzellen relevanten Eigenschaften.

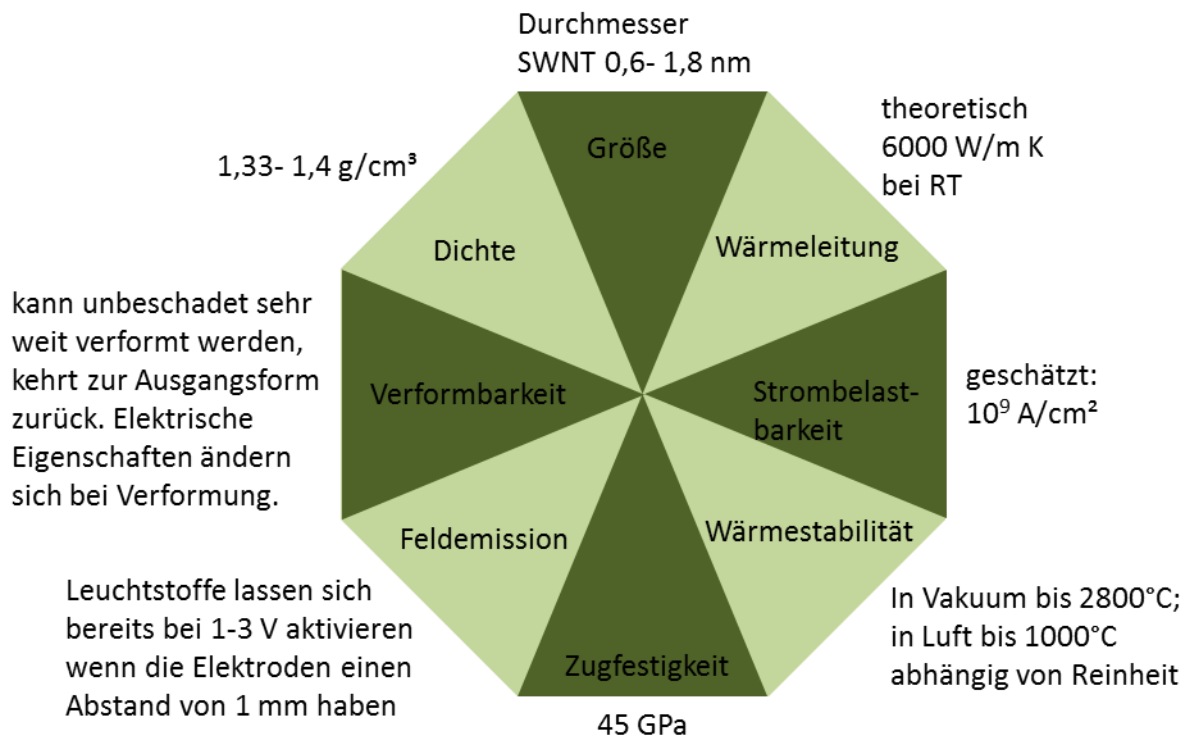


Abbildung 3-3: Eigenschaften der CNT (nach [100]).

Die elektrische Leitfähigkeit der CNT kann in Abhängigkeit von ihrer Struktur von halbleitend bis metallisch leitend variieren [101]. Die Leitfähigkeit kann weitestgehend durch eine Kontrolle der Parameter im Herstellungsprozess eingestellt werden. Für die Anwendung in Brennstoffzellen werden Nanoröhren mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit bevorzugt.

Um die während der Reaktion entstehende Wärme gut aus der Elektrode abzuführen, muss die thermische Leitfähigkeit des Materials hoch sein. Auch hier bieten CNT optimale Voraussetzungen. Mit einer gemessenen thermischen Leitfähigkeit von mehr als 3000 W/K kann die bei der ORR entstehende Wärme ideal abgeführt werden.

Besonders hervorzuheben ist die Zugfestigkeit der CNT. Durch in-situ TEM-Zugversuche an einzelnen MWCNT konnten E-Module von 910 GPa und Zugfestigkeiten von bis zu 150 GPa gemessen werden [102]. Diese Eigenschaften, gepaart mit der geringen Dichte, lassen Forscher von der NASA darüber nachdenken, CNT als Führungsseil für Weltraumlifte zu nutzen [103].



### 3.2.2. Synthese

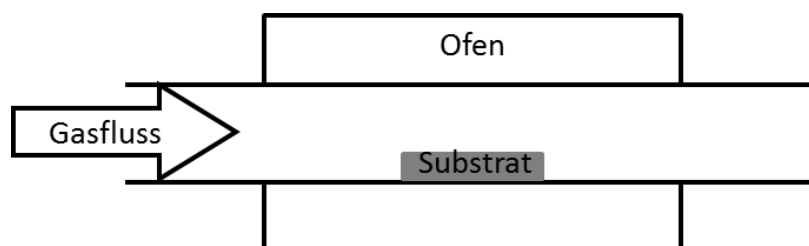
Die drei geläufigsten Verfahren zur Herstellung von CNT sind die Lichtbogenentladung (engl. arc discharge), Laserablation und chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD).

Bei der Lichtbogenentladung und der Laserablation wird ein Graphitblock unter Schutzgasatmosphäre durch lokalen Energieeintrag bis nahe seines Schmelzpunktes erhitzt. Die CNT entstehen durch Kondensation der dabei entstandenen gasförmigen Kohlenstoffatome aus dem Feststoff. Zur Herstellung von SCNT werden dabei metallische Katalysatoren wie Eisen oder Nickel benötigt [104].

Zur Erzeugung der lokalen Wärme wird bei der Lichtbogensynthese in Heliumatmosphäre unter vermindertem Druck ein Lichtbogen zwischen zwei Kohlenstoffelektroden gezündet. Hierdurch kommt es zum Verdampfen von Kohlenstoffatomen auf der Anode, die sich dann auf der Kathode wieder abscheiden. CNT entstehen nur im Inneren der Kathode. In den äußeren Bereichen entstehen Regionen aus Ruß, Fullerenen und sonstigen Kohlenstoff-Nanopartikeln.

Das Laserablations-Verfahren bedient sich eines Nd:YAG-Laserstrahls, der den Kohlenstoff eines Graphitblocks zum Verdampfen bringt. Ein Argongasstrom leitet die Atome zu einem wassergekühlten Kupferblock, auf dem die CNT aufwachsen.

Der CVD-Prozess ist das vielfältigste und apparativ einfachste Verfahren zur Herstellung von CNT. Dabei wird ein beliebiges Substrat im Ofen auf 500- 1000 °C geheizt und einer kontrollierten Gasatmosphäre ausgesetzt, so dass an der erhitzten Oberfläche des Substrates aus der Gasphase eine Feststoffkomponente abgeschieden wird (Schema 3-5). Für die Herstellung von CNT werden beliebige Kohlenwasserstoffe (Acetylen, Methan, Ethan, Alkohole) mit einem Trägergas (Edelgase oder Wasserstoff) gemischt. Das Substrat wird in einem vorgelagerten Schritt mit Metallnanopartikeln beschichtet, welche als Keime für das Wachstum der CNT dienen [105].



Schema 3-5: Aufbau eines CVD-Prozesses. Ein beliebiges Substrat wird im Ofen einem Gasfluss ausgesetzt.

Der CVD-Prozess kann in industriellem Maßstab angewendet werden, sein größter Vorteil gegenüber den anderen Herstellungsverfahren ist aber, dass er eine größere Kontrolle über die Morphologie und die Struktur der CNT gewährt [104]. Durch die Verwendung von stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Acetonitril als Kohlenstoffdonator, können beispielsweise stickstoffdotierte CNT hergestellt werden [106].

---

### 3.2.3. Anwendung

Neben der bereits erwähnten eher theoretischen Anwendung von CNT als Kabel für einen Weltraumlift, werden diese heute bereits vielfach praktisch eingesetzt.

Der Schwerpunkt heutiger Anwendungen liegt dabei auf elektronischen Bauteilen wie Transistoren [107], als Verkabelung in nanoelektronischen Bauteilen [108] oder als Emissionsquellen in Displays [109]. Eine weitere Verwendungsmöglichkeit besteht darin, die CNT als Transportmedium für Medikamente zu nutzen [110]. Hierfür müssen allerdings die gesundheitlichen Auswirkungen der CNT auf den menschlichen Körper noch genauer erforscht werden. Aufgrund ihrer herausragenden mechanischen Eigenschaften werden CNT heute bereits als Kompositwerkstoff in Kunststoffen verwendet [111]. Hierbei wird die Stabilität des Komposits durch die hohe Zugfestigkeit und den E-Modul der CNT erhöht. Zusätzlich treten Rissverstärkungsmechanismen im Kunststoff auf, so dass Bauteile mit hoher Festigkeit und gleichzeitig hoher Elastizität hergestellt werden können. Dabei ist es gleichzeitig möglich, intrinsisch nichtleitende Polymere durch die Zugabe von nur 0,04% CNT elektrisch leitfähig zu machen [112].

Weitere Anwendung finden CNT als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse [113]. Hierzu zählt auch die Brennstoffzellentechnologie als Teilgebiet. Söhn fertigte beispielweise seine Dissertation im Rahmen des Projekts CANAPE (Carbon Nanotubes for Applications in Electronics, Catalysis, Composites and Nano-Biology) zu dieser Fragestellung an [114]. Eine besondere Schwierigkeit dabei war die Funktionalisierung des Trägermaterials, um eine homogene Platinabscheidung zu erreichen. Dies ist durch ein Emulsionsverfahren gelungen, bei dem nicht getrocknete CNT (sog. wet cake) als Ausgangsmaterial verwendet wurden. Mit diesen ist es einfacher, eine gleichmäßige Dispersion in einer Flüssigkeit zu erhalten, da sich die CNT beim Trocknen zu kaum redispergierbaren Agglomeraten zusammenlagern.

Besonders wichtig für die Verwendung in Brennstoffzellen ist die Beständigkeit der CNT unter korrosiven Bedingungen. Die Kohlenstoffkorrosion ist im Vergleich zu herkömmlichen rußgeträgerten Katalysatoren deutlich verringert [16].



---

# Teil II

## Experimentelles

---

*In diesem Abschnitt werden das Vorgehen und die in dieser Arbeit verwendeten Methoden erläutert.*

*Zu Beginn steht die Synthese von formkontrollierten Trägermaterialien und deren Beladung mit Platin-Nanopartikeln. Aus diesen werden durch ein modifiziertes LbL-Verfahren Kathoden von Membranelektrodeneinheiten (MEA) hergestellt. Diese MEAs wurden in einem nicht kommerziellen Brennstoffzellenteststand im Dauerversuch getestet. Anschließend werden die MEAs mit besonderem Augenmerk auf die Kathoden mit verschiedenen elektronenmikroskopischen Techniken untersucht.*

*Neben diesen elektronenmikroskopischen Techniken, wie TEM-Dünnschnitten, REM-Untersuchungen und der 3D-FIB-SEM slice&view Rekonstruktion, werden auch alle weiteren in dieser Arbeit verwendeten Methoden unter Berücksichtigung der Kenntnisse eines Materialwissenschaftlers erklärt und jeweils das Vorgehen zum Einsatz dieser Methoden und die verwendeten Geräte erwähnt. Darin sind auch die nötigen Methoden zur Bestimmung der chemischen Identität (FT-IR, Elementaranalysen) und XPS-Untersuchungen zur Bestimmung von Platin-Träger-Wechselwirkungen enthalten, die zur Charakterisierung der Trägermaterialien vor ihrem Einsatz in der MEA verwendet werden.*



---

## 4. Experimentelles

---

Dieses Kapitel zu den experimentellen Ausführungen ist zweigeteilt. Im ersten Teil wird das experimentelle Vorgehen zur Herstellung der verschiedenen Membran-Elektroden-Einheiten beschrieben. Hierzu werden zunächst geträgerte Katalysatoren mit verschiedener Morphologie aber gleichen chemischen Eigenschaften hergestellt. Anschließend werden aus diesen die MEAs hergestellt, die im Brennstoffzellenteststand getestet werden.

Der zweite Teil dieses Kapitels beschreibt das Vorgehen und die Probenvorbereitung für die verschiedenen Messverfahren, die angewendet wurden um die Träger, die Platin-Nanopartikel oder die Elektroden zu charakterisieren.

### 4.1. Herstellung von Polyanilin

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist die Reduktion von Anilin mit Ammoniumperoxodisulfat (APS) in einem wässrigen Medium eine der gängigsten Methoden zur Herstellung von PANI.

Um PANI mit verschiedener Morphologie herzustellen wurden möglichst ähnliche Synthesewege gewählt, so dass die Erhaltung der chemischen Identität gewährleistet ist. Standardmäßig wurden 0,450 ml Anilin und 1,428 g APS in jeweils 50 ml Säure aufgelöst. Dies entspricht 0,049 mol/l Anilin und 0,062 mol/l APS in der Gesamtlösung und somit dem von der Reaktionsgleichung geforderten Verhältnis von  $\frac{4}{5} \frac{\text{Anilin}}{\text{APS}}$ . Anschließend wurde die APS Lösung unter heftigem Rühren zur Anilinslösung gegeben. Nachdem das Rühren für ca. 1 min fortgesetzt wurde, wurde der Rührfisch aus der noch klaren Lösung entfernt und die Probe wurde abgedeckt für 24 Stunden erschütterungsfrei gelagert. Zur Beeinflussung der Morphologie wurden lediglich die Säuren und deren Konzentration verändert. Für die weiteren Experimente wurden lange Fasern in 0,4 M Essigsäure (HAc), kurze Fasern in 1 M Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und granulares Material in 0,1 M Schwefelsäure synthetisiert. Durch ein Absenken der Temperatur im Eisbad konnte die Qualität des faserförmigen Materials weiter verbessert werden.

Nach Ablauf der 24 Stunden wurde die nun grüne Flüssigkeit gefiltert und abwechselnd mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen. Durch das Waschen mit Ethanol werden während der Reaktion entstandene Oligomere entfernt, so dass hierdurch nochmal eine Aufreinigung des Materials erfolgt. Bis zur weiteren Verwendung wurde der Filterkuchen mit ca. 10% Feststoffanteil gelagert.

## 4.2. Platinabscheidung auf den Trägermaterialien

Zur Abscheidung von Pt-Nanopartikeln auf dem Polyanilin wurde eine von Guo et al. [115] vorgestellte Imprägnier-Methode mit Ameisensäure genutzt.

Hierzu wird eine definierte Menge an PANI in Wasser dispergiert (100 mg je 3 ml). Anschließend wird Hexachloroplatinsäure ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , alfa aesar 40% Pt) im gewünschten Verhältnis zugegeben und die Lösung wird für eine Stunde gerührt um einen guten Kontakt zwischen Trägermaterial und Pt-Ionen zu gewährleisten. Zuletzt wird Ameisensäure (1 ml je 3 ml Wasser) zugegeben und nach kurzem heftigem Rühren wird der Rührfisch entfernt. Die Reaktion läuft über Nacht ab, so dass die Probe am nächsten Morgen mittels eines Vakuumfiltrationsgerätes (Vakuum 200 mbar, Filter: 47 mm Teflonfilter mit  $0,45\ \mu\text{m}$  Porengröße, Merck) von der Reaktionslösung getrennt und gewaschen werden kann.

Da die Reaktion zu einem nahezu vollständigen Umsatz von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  zu Pt führt, konnte die benötigte Menge einfach berechnet werden. Für alle Experimente wurde eine Pt-Beladung von 20 Gew.% Pt angestrebt, so dass bei Einsatz von Pt-PANI in der Brennstoffzelle 50 mg  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  je 80 mg PANI eingewogen wurden. Bei den Experimenten mit karbonisiertem Pt-PANI wurde ein Massenverlust von 50% im PANI erwartet [96], so dass hier eine Beladung von 10% Pt auf PANI angestrebt wurde. Hierzu wurden 25 mg  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  je 90 mg PANI verwendet.

Der Vorteil dieser Herstellungsmethode gegenüber anderen Imprägnierungsmethoden oder Kolloidmethoden, wie der Ethylen-Glykol-Methode, ist, dass kein zusätzlicher Energieeintrag während des Prozesses benötigt wird. Erste Versuche zur Platinabscheidung erfolgten mit der Ethylen-Glykol-Methode bei  $140\ ^\circ\text{C}$  oder in einer Mikrowelle. Der hier benötigte Energieeintrag führte bei allen Versuchen zu einer Veränderung der Trägermorphologie, bis hin zu deren vollständigen Zerstörung.

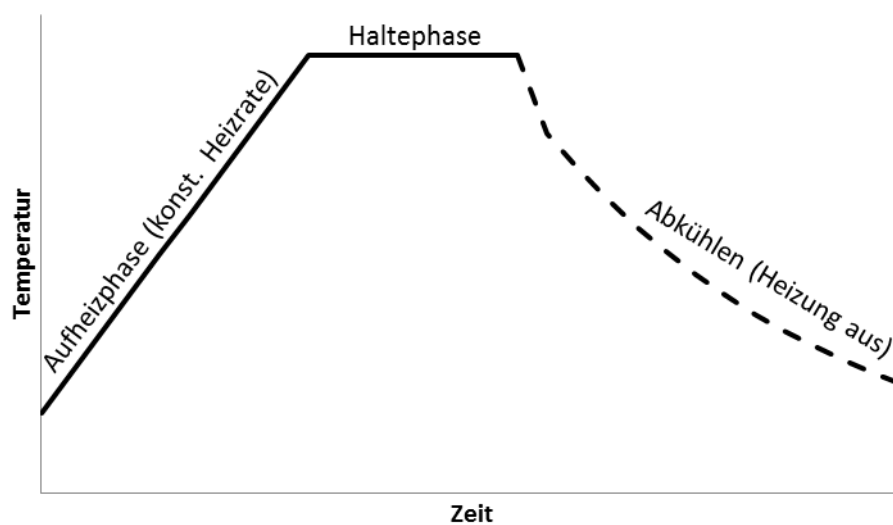
Für die Herstellung der Mehrschichtelektroden wurden neben dem Pt-PANI auch mit Platin beladene Kohlenstoff-Nanoröhren genutzt. Zum einen fanden kommerzielle single-walled carbon nanotubes (SWCNT, Elicarb® von Thomas Swan Inc.) Verwendung, zum anderen wurden vom Projektpartner hergestellte OCNT (original carbon nanotubes) und SCNT (secondary carbon nanotubes) verwendet. Zur Herstellung der SCNT werden die OCNT mit Eisenkatalysator beladen und einer zweiten Gasphasenabscheidung unterzogen. Die kommerziellen CNT werden als sogenannter „wetcake“ mit 3% Feststoffanteil und 3-4% Verunreinigung im Feststoffanteil vom Hersteller geliefert.

Für alle CNT muss vor der Platinbeladung ein Reinigungs- und Aktivierungsschritt erfolgen. Hierzu werden je 100 mg CNT für 60 min in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure (1:1) im Ultraschallbad behandelt und anschließend in deionisiertem (DE)-Wasser gequenchet. Hierdurch werden die Verunreinigungen entfernt und gleichzeitig entstehen funktionelle Gruppen wie Hydroxy- ( $-\text{OH}$ ), Carboxy- ( $-\text{COOH}$ ) und Carbonylgruppen ( $-\text{C}=\text{O}$ ), die die Verankerung des Platins auf der Oberfläche der CNT verbessern [116]. Nach der Aktivierung wurden die CNT gefiltert und mit DE-Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Filtrats neutral war. Die eigentliche Platinabscheidung

wurde mittels eines Polyolprozesses durchgeführt. Hierzu wurden die CNT gemeinsam mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in 150 ml Ethylenglykol dispergiert und anschließend geheizt. Um die Partikelgröße der Pt-Nanopartikel zu beeinflussen wurde der pH-Wert mit KOH auf 9 eingestellt. Die Reduktion des Pt-Salzes auf den SCNT erfolgte in einer Labormikrowelle (StarT MWB-640-Mikrowelle, MLS GmbH, 2450 MHz) mit einer Leistung von 800 W in 60 s. Dieses Vorgehen wurde von Le et al. [117] vorgeschlagen. Die Abscheidung auf den nicht kommerziellen CNT erfolgte durch Heizen im Heizbad, analog zu Bock et al.[118]. Alle Proben wurden nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur erneut gefiltert und gewaschen.

### 4.3. Karbonisieren des Polyanilins

Um stickstoffdotierte Kohlenstoffmaterialien mit kontrollierter Morphologie zu erhalten wurde das getrocknete Ausgangsmaterial im Rohofen unter Stickstofffluss bei verschiedenen Temperaturen geheizt. Hierbei wurde ebenfalls der Einfluss der Heizrate und der Haltezeit auf das erhaltene Material untersucht (vgl. Schema 4-1). Die Abkühlung erfolgte jeweils im Ofen, indem die Heizelemente ausgeschaltet wurden. Für die Herstellung der Brennstoffzellenelektroden (Kap. 6.3) wurde mit Platin beladenes PANI mit einer Heizrate von  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $750\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt und dort für 90 min gehalten.



Schema 4-1: Temperaturverlauf des Heizprogramms bei den Karbonisierungsexperimenten.

#### 4.4. Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten

Die untersuchten Brennstoffzellenelektroden wurden durch ein weiterentwickeltes Mehrschichtsprühverfahren [19] direkt auf eine Nafion<sup>®</sup> 117-Membran (DuPont, USA, Dicke = 183  $\mu\text{m}$ ) aufgebracht. Um besser transportiert und gelagert werden zu können werden die Nafion<sup>®</sup>-Folien in trockener Form auf Rollen geliefert. Vor der Verwendung müssen sie zuerst in die protonenleitfähige Form überführt werden. Hierzu werden die Folien nach dem Zurechtschneiden für eine Stunde in einer Mischung aus Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und DE-Wasser gekocht, um organische Rückstände zu entfernen. Nach gründlichem Abspülen mit DE-Wasser werden die Folien für 30 min in reinem DE-Wasser gekocht um vorhandene Säurerückstände zu entfernen. Zur Überführung von der für den Transport stabileren  $\text{Na}^+$ -Form in die protonenleitfähige  $\text{H}^+$ -Konfiguration werden die Folien anschließend für eine Stunde in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht. Im Anschluss daran folgen zwei Spülschritte, indem die Folien jeweils für 30 min zuerst in DE-Wasser und anschließend in MilliQ-Reinstwasser ( $\text{RH}_2\text{O} = 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$ , aufbereitet mit einem Simplicity Wasseraufbereitungssystem, Millipore) gekocht werden. Bis zur Verwendung werden die Proben in einem licht- und luftdichten Gefäß in MilliQ-Wasser aufbewahrt.

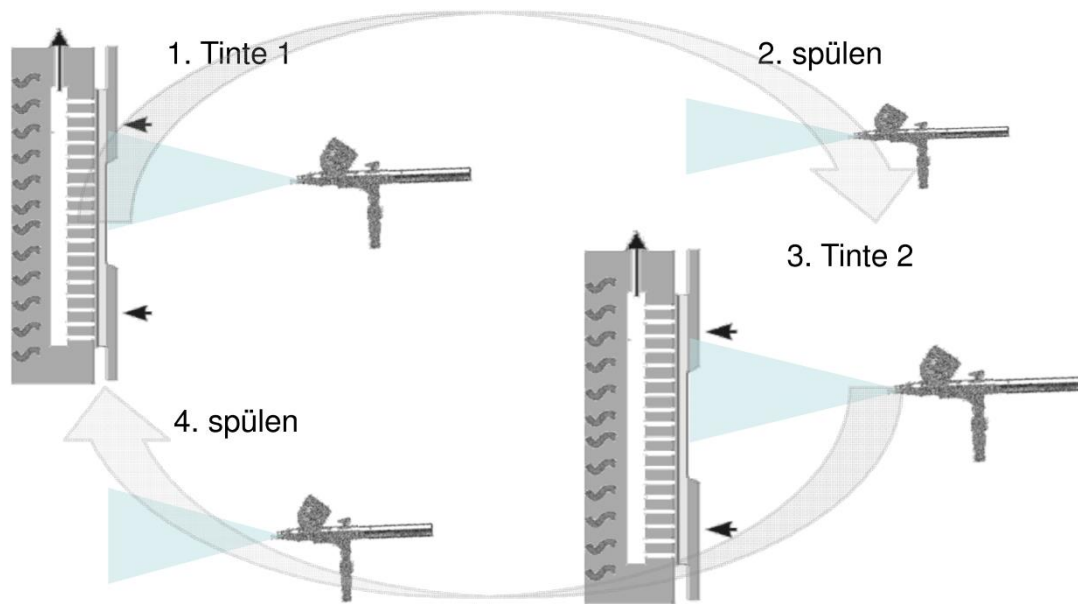
Die Präparation der Anode wurde für alle Elektroden in der gleichen Weise direkt vor der Präparation der Kathode durchgeführt. Zuerst wurde ein Stück der aktivierten Nafion<sup>®</sup>-Folie in einer selbstgebauten Sprühmaske verschraubt. Diese Sprühmaske enthält ein 5 x 5 cm und ein 5 x 1 cm großes Fenster für die zum Brennstoffzellentest geeignete Elektrode und eine Elektrode für ex-situ-Messungen. Zur Präparation der Anode wurde das kleinere Fenster abgedeckt, so dass dieses später nur die Kathode enthielt. Anschließend wurde diese Maske senkrecht auf einer beheizbaren Unterdruckplatte fixiert und mit einer Wasserstrahlpumpe auf 500 mbar eingestellt.

Für die Anode wurden jeweils 200 mg geträgerter Katalysator (alfa aesar, 20% Pt auf C) in 9 ml MilliQ-Wasser, 1 ml 5%iger Nafion<sup>®</sup>-Lösung (DuPont<sup>®</sup>, USA) und 30 ml Isopropanol dispergiert. Die so entstandene Katalysatortinte wurde anschließend aus einer Airbrushpistole (Evolution Two in One, Haarder & Steinbeck, Germany) mit einer 0,4 mm Düse bei 1,5 bar Stickstoffdruck auf die senkrechtstehende 100  $^\circ\text{C}$  warme Nafion<sup>®</sup>-Folie gesprüht, bis keine Tinte mehr vorhanden war. Nach dem Abkühlen wurde die Folie mit der Sprühmaske umgedreht und die Kathode konnte hergestellt werden.

##### 4.4.1. Modifiziertes LbL-Verfahren

Das von Wolz et al. [18] entwickelte Multilayer-Spray-Verfahren wurde für die hier angefertigte Arbeit weiterentwickelt. Durch die Verwendung einer Airbrushpistole können genau definierte Volumina der Tinte versprüht werden, so dass eine gleichmäßige Schichtdicke der einzelnen Schichten gewährleistet wird. Hierzu werden je zweimal 50 ml Tinte hergestellt, die abwechselnd auf die senkrecht stehende Membran aufgesprüht werden. Um Verunreinigungen zu vermeiden muss zwischen jedem einzelnen Sprühschritt

ein Spülschritt der Airbrushpistole erfolgen. Das Verfahren zum Herstellen der Mehrschichtelektroden ist in Schema 4-2 nochmals erläutert. Um eine gleichmäßige Schichtdicke der einzelnen Schichten zu gewährleisten muss besonders darauf geachtet werden, dass sich die Katalysatorpartikel in der Tinte während des Herstellungsverfahrens nicht absetzen. Hierzu wurde der Tintenherstellung jeweils eine pH-Reihe vorgelagert, in der ermittelt wurde, bei welchem pH-Wert die Tinte die höchste Stabilität zeigt, d.h. sich nicht absetzt.



Schema 4-2: Herstellung der Mehrschichtelektroden. Mit einer Airbrushpistole werden abwechselnd bestimmte Volumina der Tinten aufgesprüht, dazwischen erfolgt ein Spülschritt.

#### 4.4.2. Mehrschichtelektroden aus Polyanilin und Kohlenstoffnanofasern

In dieser Versuchsreihe wurden drei MEAs hergestellt, deren Kathoden sich lediglich in der Morphologie des eingesetzten PANIs unterschieden. Tinte 1 bestand aus 100 mg Pt-PANI (20 Gew.% Pt), das in 50 ml Ethanol-Wasser Gemisch (1:1) mit pH 2,6 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dispergiert wurde. Tinte 2 bestand aus 100 mg Pt-CNT (20 Gew.% Pt), das in 50 ml Ethanol-Wasser Gemisch (1:1) mit pH 12 ( $\text{NaOH}$ ) dispergiert wurde. Die Membran wurde während des Sprühens auf 100 °C geheizt und mit einem Unterdruck von ca. 500 mbar an den Teststand gesaugt.

Die so entstandenen Kathoden enthielten kein Nafion<sup>®</sup> als Protonenleiter und mussten vor der eigentlichen Verwendung nochmals aktiviert werden. Hierzu wurden die MEAs für eine Stunde in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit pH 2 und anschließend in MilliQ-Wasser gekocht.

---

#### 4.4.3. Elektroden aus karbonisiertem PANI

Für die Versuchsreihe mit karbonisiertem Pt-PANI als Trägermaterial wurde dieses, wie in Kap. 4.3 beschrieben, hergestellt. Tinte 1 enthielt 200 mg des karbonisierten Pt-PANI (20%Pt) in 50 ml Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1 mit pH 3,5 mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tinte 2 bestand aus 1 ml Nafion<sup>®</sup>, das in 49 ml Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) dispergiert wurde. Die Membran wurde während des Sprühens auf 100 °C geheizt und mit einem Unterdruck von ca. 500 mbar an den Teststand gesaugt.

#### 4.5. Physikochemische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Trägermaterialien wurden FT-IR-Messungen, REM-, TEM-Messungen und Elementaranalysen verwendet. Die geträgerten Katalysatoren wurden zusätzlich mittels Röntgenbeugung (engl. X-Ray powder diffraction, XRD), thermogravimetrischer Analyse (TGA), Oberflächenbestimmung nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) und XPS untersucht. Zur Aufklärung der Struktur der MEAs wurden diese mittels FIB-SEM, sowie mit Ultradünnschnitten und der Betrachtung von Bruchkanten im REM untersucht.

##### 4.5.1. FT-IR-Spektroskopie

Um die chemische Identität des hergestellten PANI zu überprüfen wurden FT-IR-Messungen mit einem Vertex 70 von Bruker durchgeführt. Hierzu wurde eine Spatelspitze des zu untersuchenden PANI mit 150 mg trockenem KBr gemörst und anschließend mit einer hydraulischen Handpresse bei 10 t Anpressdruck für 5 min zu einem Pellet mit 12 mm Durchmesser gepresst. Die so entstandenen Pellets wurden in Transmissionsgeometrie im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm<sup>-1</sup> gemessen. Die Geräteauflösung wurde auf 1 cm<sup>-1</sup> eingestellt, die verwendete Apertur betrug 3,5 mm, insgesamt wurde über 64 Messungen gemittelt. Als Referenzspektrum wurde vor jeder Messung ein Pellet, das 150 mg KBr enthielt, abgezogen.

##### 4.5.2. Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ist eine Technik der Analytischen Chemie, mit der die in einer Probe enthaltenen Mengen an Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel quantitativ bestimmt werden können. Hierdurch eignet sich diese Methode besonders gut zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von organischen Proben, wie dem hier genutzten PANI oder dessen karbonisierter Form. Hierzu wurden jeweils ca. 5 mg der Probe in ein Zinnschiffchen eingewogen und im Vario Micro Cube analysiert. Dieser heizt die Probe in einer Sauerstoff-Heliumatmosphäre auf ca. 1150 °C, wodurch die Probe verbrennt. Die entstandenen Verbrennungsgase (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>) werden anschließend aufgereinigt und quantitativ voneinander getrennt.



---

#### 4.5.3. Oberflächenbestimmung

Zur Bestimmung der Oberfläche des karbonisierten Pt-PANI und der SWCNT wurde die Stickstoffadsorption nach BET verwendet. Alle beschriebenen Messungen wurden an einem Nova 3000a von Quanta Chrome durchgeführt. Hierbei wird Stickstoff über eine getrocknete Probe geleitet, durch Abkühlen mit flüssigem Stickstoff ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kommt es zur Adsorption des gasförmigen Stickstoffs an der Probenoberfläche. Durch Verringerung des Druckes in der Apparatur desorbiert ein Teil des adsorbierten Gases, so dass eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme aufgenommen werden kann. Bei niedrigen Relativdrücken (0,05-0,3 Pa) werden fünf Messpunkte aufgenommen, die dabei gemessene Menge an adsorbiertem oder desorbiertem Gas, also die Druckänderung, ist proportional zur Oberfläche.

#### 4.5.4. Röntgenbeugung

Alle Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem STOE STADI-P Diffraktometer mit Molybdän-Röntgenröhre in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Ein Germanium (111)-Monochromator reduzierte die polychromatische Strahlung auf die Mo  $K_{\alpha 1}$  Strahlung ( $\lambda = 0,7093\text{ \AA}$ ). Hierzu wird eine kleine Menge des zu untersuchenden Pulvers in einem Achatmörser zerkleinert, mit einem Gemisch aus Kollodium und Amylacetat zwischen zwei Acetatfolien geklebt und in einen Probenhalter eingebaut. Nach Justage der Probe im Diffraktometer wurden die Proben innerhalb von 4 Stunden im Bereich von  $5^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  gemessen. An den so erhaltenen Diffraktogrammen wurden mit Hilfe der Software FULLPROF [119] Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Hierzu wird aus den bekannten Strukturdaten der untersuchten Materialien ein Modell erstellt und daraus ein Diffraktogramm errechnet. Durch Verändern der Parameter wird dieses errechnete Diffraktogramm mittels eines least squares Algorithmus an das gemessene Diffraktogramm angepasst. Hierdurch können die exakten Parameter der gemessenen Probe bestimmt werden. Ein repräsentatives Pulverdiffraktogramm der untersuchten Proben ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Wird ein Träger mit einem genügend hohen graphitischen Anteil genutzt liegt bei  $2\theta \sim 12^{\circ}$  ein erster schwacher Reflex, der durch die (002)-Ebenen des Graphit verursacht wird. Die Intensität aller anderen Graphitreflexe war in den durchgeführten Messungen zu gering um eine genaue Auswertung vorzunehmen. Alle anderen auftretenden Reflexe konnten Platin zugeordnet werden, wie dies in Abbildung 4-1 verdeutlicht ist.

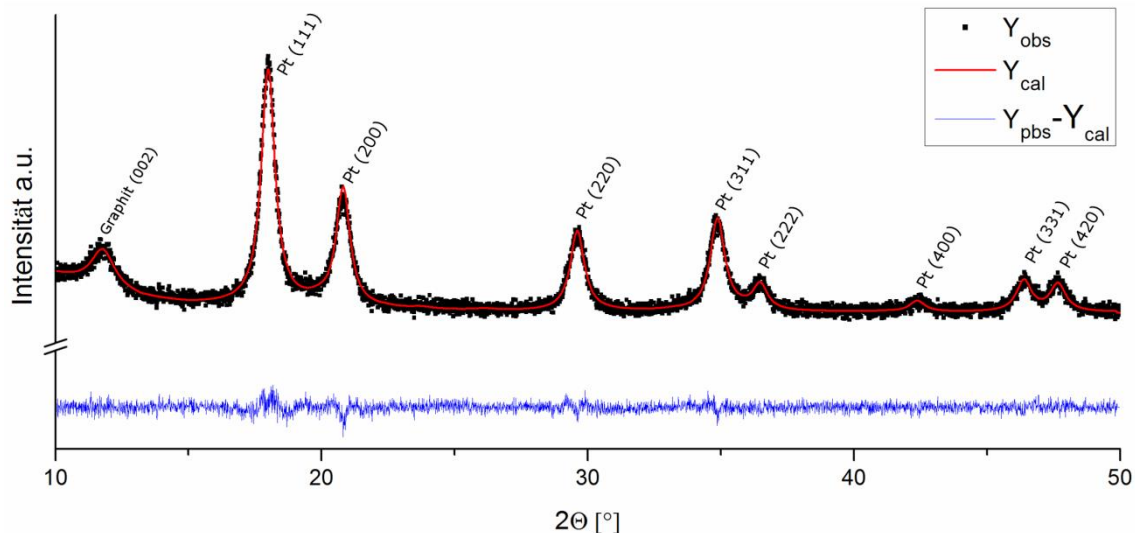


Abbildung 4-1: Pulverdiffraktogramm von OCNT-Pt mit eingezeichneter Reflexlage bei Molybdän-Strahlung.

Mit dem durch FULLPROF bestimmten Parameter  $Y$  kann, bei bekannter Teilchenform, die Kristallitgröße der gemessenen Teilchen nach Formel (4-1) berechnet werden. Aufgrund der Kenntnisse aus TEM-Aufnahmen kann dabei davon ausgegangen werden, dass kugelförmige Partikel vorliegen.

$$d[\text{\AA}] = \frac{360 \cdot \lambda}{\pi^2 Y} = \frac{360 \cdot 0,7093}{\pi^2 Y} = \frac{25,865}{Y} \quad (4-1)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

#### 4.5.5. Thermische Analyseverfahren

Die thermische Analyse gibt Anhaltspunkte darüber, wie sich eine Probe während des Aufheizvorgangs zersetzt. Durch eine angeschlossene FT-IR-Messung und Massenspektroskopie der Abgase können die Zerfallsprodukte bestimmt werden.

Für die Versuche wurden genaue Probenmengen abgewogen und in ein STA 429 von Netzsch eingebaut. Die Proben wurden unter Gasfluss mit einer konstanten Heizrate (5 °C/min) auf die Endtemperatur geheizt (750 °C oder 1000 °C). Bei Verwendung von Stickstoff konnte das Karbonisierungsverhalten der Probe beobachtet werden, bei Verwendung von synthetischer Luft verbrennen bei den verwendeten Temperaturen alle nicht metallischen Bestandteile der Proben, so dass die Edelmetallbeladung bestimmt werden kann.

#### 4.5.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie gibt zum einen Anhaltspunkte zur chemischen Zusammensetzung der Probe, zum anderen können durch Peakanpassungen die Bindungszustände der enthaltenen Elemente ermittelt werden. Hieraus können Rückschlüsse auf die in den Proben vorliegenden Bindungen getroffen werden.

Die in dieser Arbeit dargestellten XPS-Messungen wurden in Kooperation mit dem Fachgebiet Oberflächenforschung am DAISY-FUN durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in MilliQ-Wasser dispergiert und auf ein Glassubstrat mit einer ITO-Schicht aufgebracht, so dass eine geschlossene Schicht entstand. Die Messungen wurden mit monochromatischer Al K $\alpha$  ( $\lambda = 8,43 \text{ \AA}$ ,  $E = 1487 \text{ eV}$ ) durchgeführt. Als Detektor wurde ein halbkugelförmiger Phoibos 150 MCD Elektronen Analysator (SPECS Surface Nano Analysis GmbH) verwendet. Vor der Messung der Proben wurde das Spektrometer anhand der Fermikanten und der Position der Absorptionslinien der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold kalibriert. Alle Spektren sind anhand dieser Kalibrierung „wie gemessen“ dargestellt. Nach Einschleusen in das Ultrahochvakuumssystem wurden die Proben zum Röntgenstrahl ausgerichtet. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Indium-Signal des Trägers möglichst gering war, um zu gewährleisten, dass genügend Probenmaterial auf der untersuchten Stelle vorhanden war. Anschließend wurde ein Übersichtsscan bis 1350 eV aufgenommen. In diesem sind alle Absorptionskanten zu erkennen, allerdings mit geringer Auflösung, so dass eine Peakanfitting nicht möglich ist. Nach dem Übersichtsscan wurden die interessanten Probenbereiche (O 1s, C 1s, N 1s und Pt 4f) mit höherer Auflösung gescannt. Die Detailspektren wurde anschließend mit der Software XPS PEAK 4.1 entfaltet, hierzu wurden zuerst eine Shirley-Untergrundkorrektur vorgenommen und anschließend wurden die einzelnen Maxima mit Voigtprofilen angefitet.

Aus dem Übersichtsscan kann die Zusammensetzung der Probe nach Gleichung (4-2) berechnet werden.

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (4-2)$$

Dabei ist  $C_x$  die elementare Konzentration eines Elementes,  $n_x$  dessen Stoffanteil,  $I_x$  die Fläche unterhalb des Peaks und  $S_x$  ist ein Empfindlichkeitsfaktor. Durch Multiplikation der Teilchenzahl  $n_x$  mit der Molmasse der entsprechenden Elemente  $M_x$  können die Gewichtsprozente der einzelnen Inhaltsstoffe nach Gleichung (4-3) ausgerechnet werden.

$$\text{Gew. \%}_x = \frac{n_x \cdot M_x}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{I_x/S_x \cdot M_x}{\sum I_i/S_i \cdot M_i} \quad (4-3)$$

---

#### 4.5.7. Mikroskopische Techniken

Zur Untersuchung der Morphologie der Träger und der Platin-Beladung wurden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM; engl. scanning electron microscopy, SEM) verwendet. Für die REM-Aufnahmen wurde je nach Fragestellung ein DSM 962 von Zeiss oder ein hochauflösendes Quanta 200F von FEI mit 20 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Von den zu untersuchenden Pulvern wurde jeweils eine geringe Menge auf den mit einem Kohlenstoffklebepad beklebten Probenhalter gestreut und überschüssiges Pulver wurde abgeschüttelt. Hierdurch bleibt eine dünne Schicht auf dem Probenhalter, die gut untersucht werden kann.

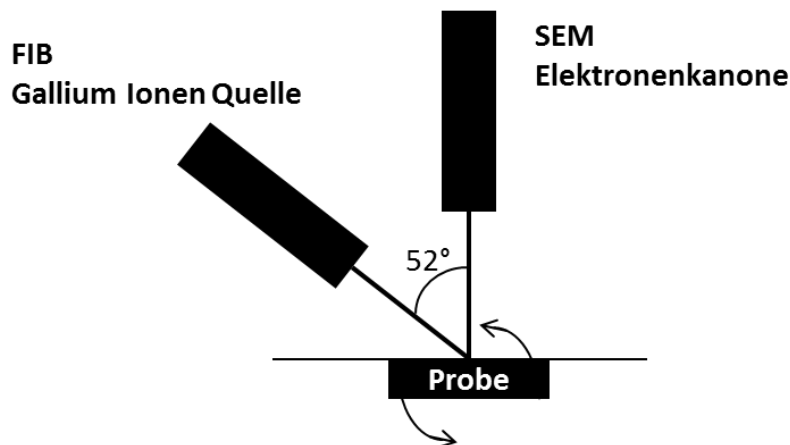
Um Membranen mittels REM zu untersuchen wurde aus diesen ein 1-2 mm breiter und ca. 1 cm langer Streifen ausgeschnitten, in flüssigem Stickstoff eingefroren und gebrochen. Diese Proben wurden senkrecht an einem speziellen Probenhalter befestigt, so dass die Bruchkante untersucht werden konnte. Im REM können Flächen von mehreren 100  $\mu\text{m}$  untersucht werden. Dies ermöglicht es einen Eindruck über die Homogenität der Probe zu bekommen. Vor allem durch die Rückstreuelektronen (backscattered electrons, BSE) kann ein erster Eindruck von der Verteilung des Edelmetalls gewonnen werden. BSE werden direkt an den Atomen der Probe gestreut, der Grad der Rückstreuung ist in erster Näherung proportional zur Atommasse des untersuchten Stoffes, so dass schwere Atome heller erscheinen. Treten Edelmetallagglomerate in der Probe auf, können diese hierdurch schnell erkannt werden. Es ist allerdings aufgrund der Auflösung eines REMs nicht möglich eine Partikelgrößenverteilung der Edelmetallnanopartikel auf dem Träger zu bestimmen.

Die Partikelgrößenverteilung kann mit Hilfe eines TEMs bestimmt werden. Die Versuche innerhalb dieser Arbeit wurden an einem CM20 von FEI mit 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Zur Untersuchung von Pulverproben wurde von diesen eine geringe Menge mit einem Ultraschalldesintegrator in Ethanol dispergiert, so dass eine nur leicht gefärbte Dispersion entstand. Diese wurde auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgetropft. Hierdurch liegen einzelne Teile der zu untersuchenden Probe frei auf dem Kohlenstoffnetz, so dass sie vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden können. Um Membranen untersuchen zu können müssen Ultradünnschnitte mit einem Ultramikrotom angefertigt werden. Hierzu werden die Proben vor dem Schneiden in ein Epoxid-Harz eingebettet und vorgetrimmt. Das genaue Vorgehen zum Einbetten ist bei Scheiba et al. [37] beschrieben.

#### 4.5.8. FIB-SEM slice&view

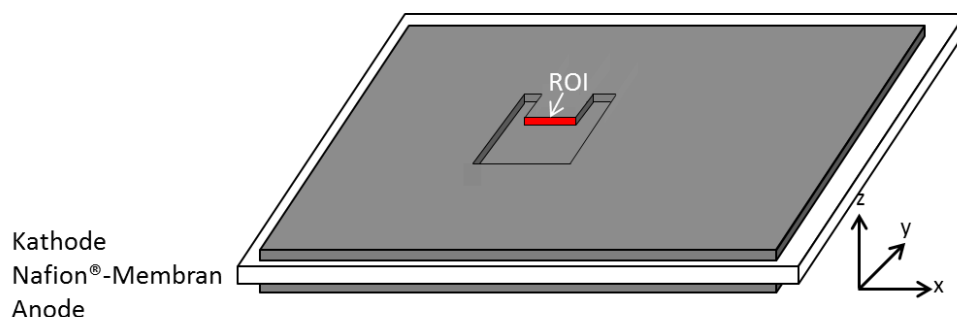
Die Kombination eines fokussierten Ionenstrahls mit einem Rasterelektronenmikroskop in einem Gerät bietet eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten. Der Ionenstrahl eignet sich sowohl dazu eine Abbildung der Probe aufzunehmen, als auch diese zu schneiden. Der Schneidprozess kann durch den Elektronenstrahl aus einem anderen Blickwinkel beobachtet werden (Schema 4-3). Durch die gleichzeitige Kombination von zerstörenden Ionen und Bildgebung durch das REM, können genau ausgewählte Bereiche für eine

spätere TEM-Untersuchung vorbereitet werden. Außerdem können durch Verwendung des slice&view-Modus Probenbereiche tomographisch untersucht werden. Hierdurch ist eine dreidimensionale Darstellung eines Probenvolumens möglich. Für die vorliegende Arbeit wurden slice&view-Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der KNMF (Karlsruher Nano Micro Facility) durchgeführt. Diese wurden an einer FEI Strata400 S mit einer Sidewinder™-Gallium-Ionenquelle unter Verwendung des Auto slice&view Package (FEI) durchgeführt.

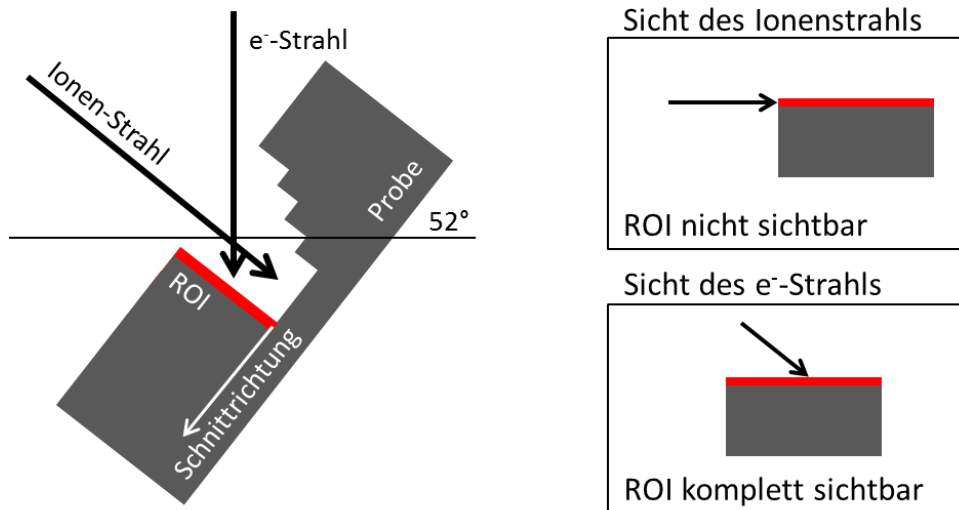


Schema 4-3: Prinzipielle Anordnung im FIB-SEM. Die Elektronenquelle steht senkrecht im Gerät, die Ionenquelle ist mit einem Winkel von 52 ° angebracht. Die Probe kann im euzentrischen Punkt rotiert werden.

Für das slice&view wird mit einem Skalpell ein Streifen aus der MEA herausgeschnitten und mit einem Kohlenstoffklebepad auf dem FIB-Probenhalter befestigt, so dass die zu untersuchende Kathode nach oben weist. Nach dem Aufbringen einer ca. 1  $\mu\text{m}$  dicken Platin-Schutzschicht wird, wie in Schema 4-4 und Schema 4-5 angedeutet, mit dem Ionenstrahl ein Probenbereich freigelegt. Dabei ist die Probe um 52 ° zur Elektronensäule gekippt, so dass der Ionenstrahl senkrecht zur Probe einfällt.



Schema 4-4: Positionierung des Schnittfensters in der Probe.



Schema 4-5: Seitenansicht der Probenvorbereitung für slice&view mit Orientierung der Strahlen zur Probe.

Durch den Schneidprozess entstand ein freistehender Steg mit einer Breite von  $7\ \mu\text{m}$  (Abbildung 4-2 a), mit der zu beobachtenden Fläche (engl. region of interest, ROI) die direkt vom Elektronenstrahl betrachtet werden kann (Abbildung 4-2 b und Schema 4-5). Die Gräben links und rechts der ROI verhindern eine Redeposition von Probenmaterial während des folgenden slice&view-Prozesses. Links oberhalb der ROI wurde mit dem Ionenstrahl ein X in die Probenoberfläche eingefügt, durch dessen Erkennung und Repositionierung eine Probendrift während der Datenaufnahme weitgehend korrigiert werden kann. Der slice&view-Prozess besteht aus 400 aufeinanderfolgenden FIB-Schnitten ( $\text{Ga}^+$ -Ionen, 30 kV) mit anschließender Bildaufnahme durch den Elektronenstrahl (5 kV). Jeder Schnitt nimmt dabei eine 20 nm dicke Schicht des Steges ab. Die Schnitttrichtung ist in Schema 4-5 angedeutet, Abbildung 4-2 c zeigt die letzte Aufnahme nach den 400 Schnitten. Der freistehende Steg ist deutlich kürzer geworden, darunter liegt das aufgenommene Volumen.

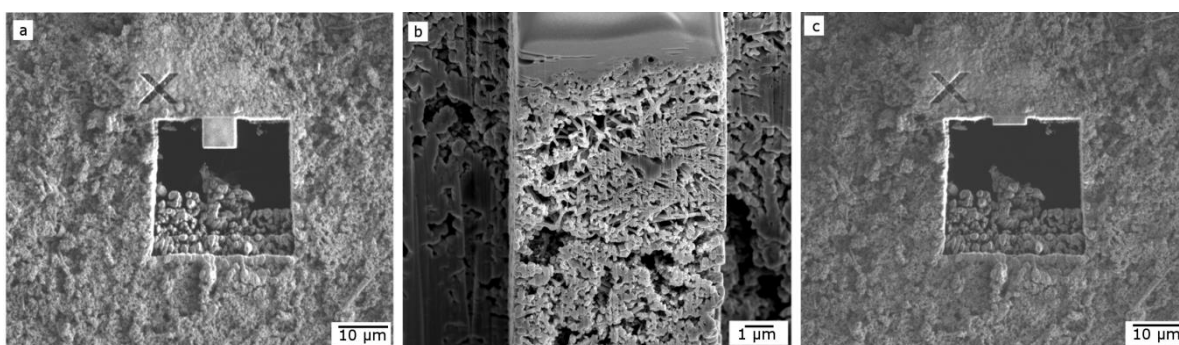


Abbildung 4-2: Erste und letzte Aufnahme des slice&view-Prozesses. (a) FIB-Aufnahme vor Start des slice&view, (b) dazugehörige SEM-Aufnahme. (c) FIB-Aufnahme nach 400 Schnitten.

Die aufgenommenen Bilder wurden anschließend mit einer Kreuz-Korrelation in der Software IMOD V4.7 [120] aligniert. Hierzu wurde ein Bereich nahe der ROI ausgewählt,

---

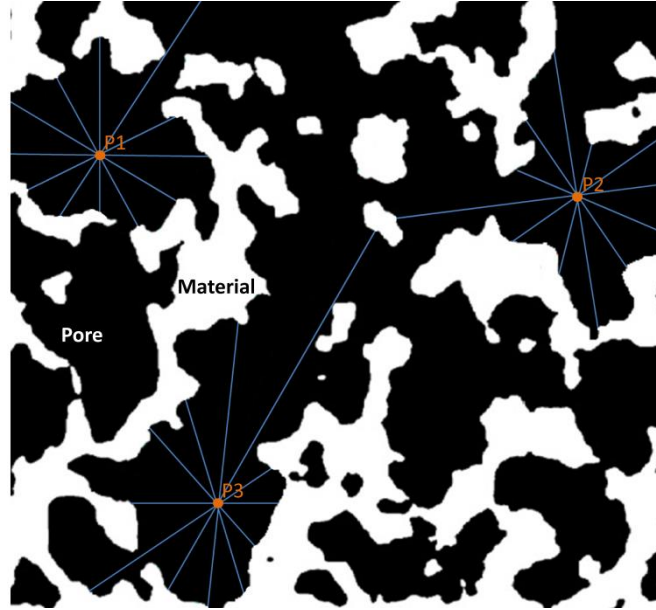
der keine Änderungen in den verschiedenen Bildern zeigte. Hierzu eignete sich der Bereich rechts neben der ROI. Anschließend wurde die Länge der Pixel in y-Richtung nach Gleichung (4-4) korrigiert. Diese Korrektur ist nötig, um die durch den schrägen Einfallswinkel des Elektronenstrahls auftretende Verzerrung zu kompensieren.

$$y_{wahr} = \frac{x_{wahr}}{\sin 52^\circ} \quad (4-4)$$

Dabei entspricht  $x_{wahr}$  der tatsächlichen aufgenommenen Länge. Zuletzt wurde die ROI zurechtgeschnitten und zu einem Stack von 361 8 bit-Grauskalenbildern mit einem Abstand von 20 nm je Bild kombiniert. Die Bildachsen wurden durch eine Rotation in die Probenachsen überführt, so dass das verwendete Koordinatensystem dem von Schema 4-4 entspricht. Aus dem so erhaltenen Probenvolumen mit 1036 x 361 x 1434 Voxeln ( $x$ - $y$ - $z$ ) (Voxelgröße= 6,66 x 20 x 8,45 nm<sup>3</sup>) wurde nochmals ein repräsentatives 4 x 4 x 4  $\mu$ m<sup>3</sup> großes Volumen ausgesucht und manuell mit Amira 5.4 (FEI) binarisiert. Bei der Auswahl des Volumens wurde darauf geachtet, dass keine Messartefakte, wie beispielsweise ein Wegbrechen von großen Bereichen durch Wegschneiden des Kontaktes, vorhanden waren. Alle 3D- Visualisierungen und die Berechnung der Probenoberfläche wurden ebenfalls mit Amira durchgeführt.

Um den rekonstruierten Porenraum statistisch besser erfassen zu können, wurde aus den binarisierten Bildern eine chord length distribution (CLD= Sehnenlängenverteilung) in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Ulrich Tallarek von der Uni Marburg erstellt. Hierzu wurde eine in Visual Studio C# 2008 (Microsoft Corporation, Redmond, WA) entwickelte Software verwendet, die sowohl für den Poren- als auch für den Faserraum angewendet werden kann. Im untersuchten Raum wurden 62500 zufällig verteilte Punkte generiert; von jedem dieser Punkte breiten sich 16 äquiangulare Vektoren aus, bis sie auf eine Phasengrenze treffen [121] (vgl. Schema 4-6). Sie beschreiben damit jeweils die Entfernung zwischen zwei Phasengrenzen. Poren, die aus dem Bild herausführten, wurden bereits im Voraus entfernt. Für jede CLD wurden somit insgesamt 10<sup>6</sup> Sehnen vermessen und die Ergebnisse wurden als Histogramm mit einer Schrittweite von 50 nm dargestellt.





Schema 4-6: Vereinfachte Darstellung des Vorgehens zur Bestimmung der CLD mit 3 Punkten und je 12 Vektoren (nach [121]).

Das Ergebnis der CLD ist damit keine Porenverteilung im eigentlichen Sinn, allerdings bietet es den Vorteil, dass eine ungeordnete Struktur modellunabhängig ausgewertet werden kann. Dabei gibt die CLD „typische“ Längen aus, die in der Struktur vorkommen. Zusätzlich kann eine lokale Tortuosität bestimmt werden. Diese beschreibt die Länge des Faserastes geteilt durch den kürzesten Abstand von Anfang bis Ende des Faserastes (euklidische Distanz). Hierzu wird eine Skeletonisierung durchgeführt, bei der die Fasern immer weiter ausgedünnt werden, bis sie nur noch durch Äste (ihr „Skelett“) repräsentiert werden. Die Verästelung wird hierbei als Anzahl von Knotenpunkten mit 3, 4, oder mehr Zweigen angegeben. Durch Gleichung (4-5) wird anschließend die Tortuosität der einzelnen Äste berechnet.

$$\tau_{Ast} = \frac{l_{Ast}}{l_{eukl}} \quad (4-5)$$

Dabei ist  $l_{Ast}$  der Abstand zwischen zwei Knotenpunkten und  $l_{eukl}$  der kürzeste Abstand zwischen eben diesen Punkten. Durch diese Auswertung ist es möglich die Häufigkeiten, mit der die Äste einer bestimmten Tortuosität auftreten, zu beschreiben.

Diese Auswertung ermöglicht es zusätzlich die Vernetzung der Fasern (Z) nach Gleichung (4-6) zu berechnen.

$$Z = 3 \frac{n_t}{n_j} + 4 \frac{n_q}{n_j} + 5 \frac{n_x}{n_j} \quad (4-6)$$

Dabei ist  $n_j$  die Summe aller Knotenpunkte,  $n_t$  und  $n_q$  bezeichnet jeweils die durch ImageJ bestimmte Anzahl der dreifachen bzw. vierfachen Knotenpunkte. Da eine weitere

---

Aufteilung der Knotenpunkte nicht möglich ist, wird  $n_x$  mit der Annahme, dass es sich hauptsächlich um Knotenpunkte mit fünf Verzweigungen handelt, nach Gleichung (4-7) bestimmt.

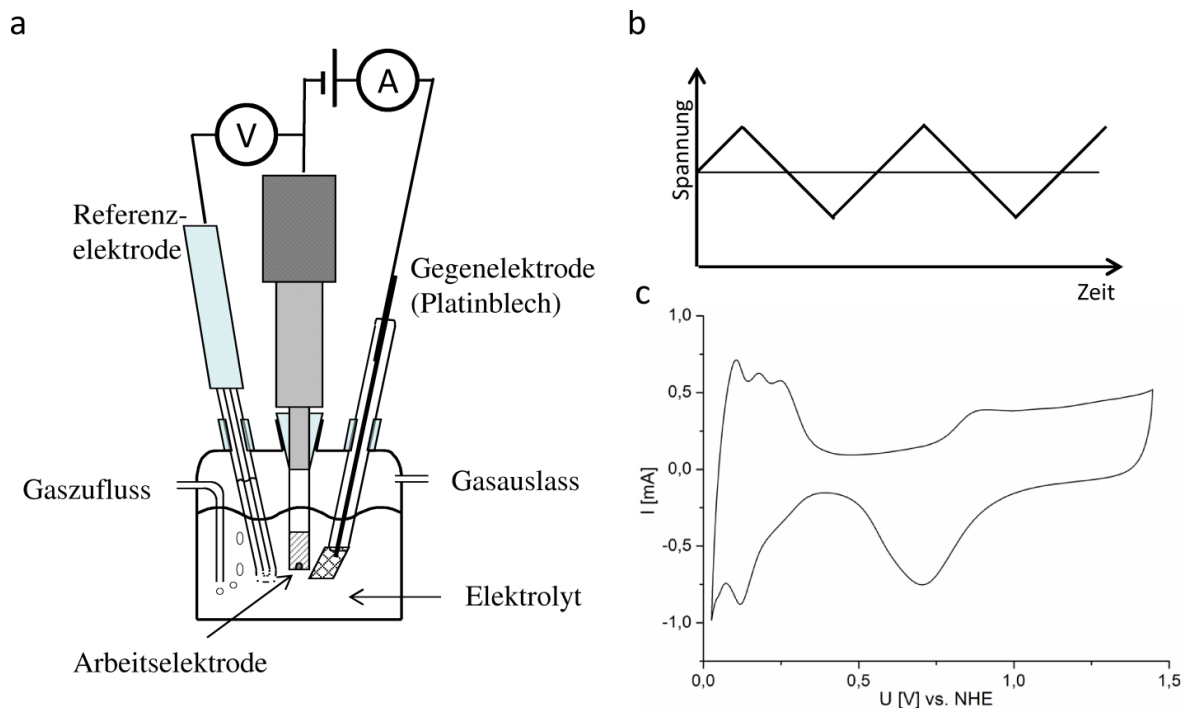
$$\frac{n_x}{n_j} = 1 - \frac{n_t}{n_j} - \frac{n_q}{n_j} \quad (4-7)$$

#### 4.6. Elektrochemische Testverfahren

Die elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren wurden vor den Brennstoffzellentests mittels zyklischer Voltammetrie (ZV) ermittelt. Der Schwerpunkt der elektrochemischen Tests lag allerdings auf der Bewertung des Einflusses der Trägermorphologie auf die Elektrodenstruktur im Brennstoffzellenbetrieb. Dieser wurde an den hergestellten MEAs im Brennstoffzellenteststand untersucht. Dort wurden auch noch in-situ ZV-Messungen an den Kathoden durchgeführt.

##### 4.6.1. Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie oder auch Dreiecks-Spannungsmethode ist ein Standardverfahren zur Bestimmung der Reaktivität eines Katalysatormaterials. Die Messung findet gewöhnlich in einem Dreielektrodenaufbau (vgl. Schema 4-7 a) statt, in dem alle Elektroden in den gleichen Elektrolyt (hier 0,1 M Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$ ) eintauchen. Das zu untersuchende Material befindet sich hierbei auf der Arbeitselektrode. Mit einem Potentiostaten (VMP2 Multichannel Potentiostat, Princeton Applied Research) wird zwischen der Referenzelektrode (gesättigte Kalomelelektrode, engl. saturated calomel electrode, SCE) und der Arbeitselektrode ein Potential angelegt. Wie in Schema 4-7 b gezeigt, wird die Probe in einer festgelegten Zeit vom Nullpotential linear auf ein definiertes Maximalpotential und anschließend linear auf ein Minimalpotential gefahren. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Potentialzyklus entsteht die charakteristische „Dreiecksspannung“. Während das Potential gefahren wird, wird der zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode (platinisiertes Platinblech) anfallende Strom gemessen. Wird der geflossene Strom gegen die angelegte Spannung aufgetragen, ergibt sich ein für die Probe charakteristisches Zyklovoltammogramm. Schema 4-7 c zeigt ein typisches Voltammogramm für einen Brennstoffzellenkatalysator (20% Pt auf Ruß).



Schema 4-7: (a) Schematischer Aufbau einer ZV-Zelle mit Veranschaulichung der Strom/Spannungsmessung, (b) vorgegebene Spannung, (c) beispielhaftes Strom-Spannungsdiagramm einer Pt-Probe.

Die verwendete Arbeitselektrode besteht aus einer polierten Glaskohlenstoffscheibe ( $\varnothing = 12 \text{ mm}$ ), auf die der zu untersuchende Katalysator aufgebracht wurde. Hierzu wurden 15 mg des Katalysatorpulvers in 1,4 ml MilliQ-Wasser und 0,1 ml Nafionlösung mit einem Ultraschalldesintegrator dispergiert. Von der so hergestellten Tinte wurden jeweils  $10 \mu\text{l}$  auf die Glaskohlenstoffelektrode aufgebracht und bei  $80^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet. Alle dargestellten Zykelvoltammogramme wurden mit einer Scangeschwindigkeit von  $30 \text{ mV/s}$  gemessen. Die ZV bietet sich auch an um Aussagen über das Alterungsverhalten eines Katalysators zu treffen. Hierzu wurden zwischen den Messzyklen Alterungszyklen mit einer Scangeschwindigkeit von  $150 \text{ mV/s}$  gefahren. Um den Elektrolyten von Sauerstoff zu befreien wurde dieser vor Beginn jeder Messreihe für 10 min mit Stickstoff gespült. Um eine Kontamination mit Sauerstoff zu verhindern wurde der Stickstoff während der gesamten Messung mit minimalem Fluss weiter durch die Zelle geströmt.

#### 4.6.2. Messungen im Brennstoffzellenteststand

Alle Brennstoffzellentests wurden an einem selbstgebauten Brennstoffzellenteststand durchgeführt, dieser ist in Abbildung 4-3 gezeigt.

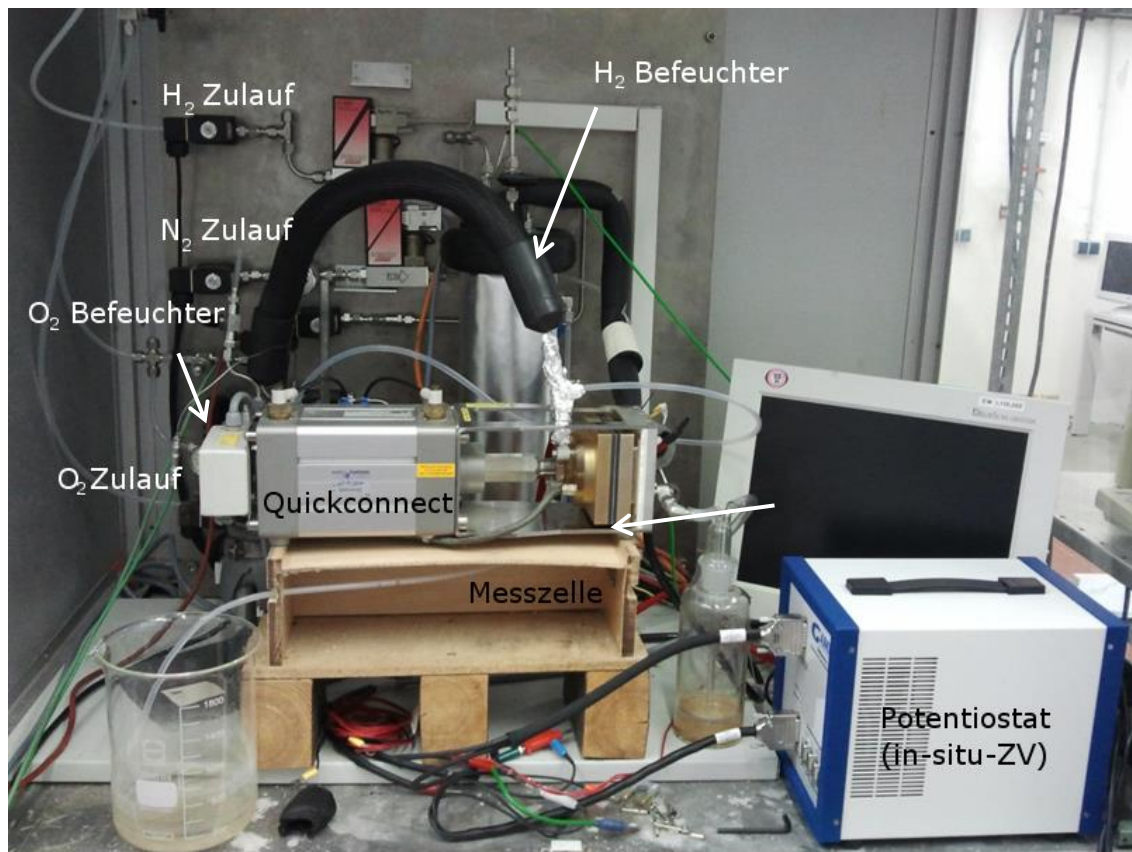


Abbildung 4-3: Brennstoffzellenteststand. In der Mitte befindet sich die vergoldete Messzelle im Quickconnect Teststand. Von den beiden Befeuchtern gehen die Heizschläuche in die Messzelle. Unten rechts steht der Potentiostat für in-Situ ZV-Messungen.

Die  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  große Membran wurde hierzu, gemeinsam mit zwei GDL, in ein nicht kommerzielles Flowfield mit fourchannel Geometrie (AG Hoogers, FH Trier) eingebaut. Als GDL wurde ein Kohlenstoffvlies mit mikroporöser Schicht (H2315 CX174, Erprobungsware) der Freudenberg FCCT SE & Co. KG verwendet. Dieses befand sich in einer quickCONNECT fixture (Baltic Fuel Cells GmbH), die einen konstanten Anpressdruck (5 bar) der Membran gewährleistet und diese auf  $70^\circ\text{C}$  heizte. Alle zugeführten Gase (Anode: 150 sccm/min Wasserstoff 5.0, Linde; Kathode: 80 sccm/min Sauerstoff 3.5, Linde) wurden über Bubblerbefeuchter ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) befeuchtet. Um ein frühzeitiges Kondensieren des Wassers zu verhindern, wurden zwischen Befeuchter und Zelle beheizte Schläuche ( $T = 110^\circ\text{C}$ ) eingesetzt. Die Flüsse wurden mit Durchflussreglern über ein LabView-Programm [114] gesteuert. Dieses erlaubte auch die automatische Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien (I-U-Kennlinien), so dass die Zellen über mehrere Tage zyklisiert werden konnten. Alle Kennlinien wurden galvanostatisch mit einer Vierpunkt-Stromabnahme aufgenommen.

#### 4.6.3. In-situ ZV-Messungen

In dem verwendeten Brennstoffzellenteststand konnte die aktive Oberfläche der Kathode ohne Umbau der Zelle mittels in-situ ZV-Messungen bestimmt werden. Hierzu wurde der Sauerstofffluss der Kathode gestoppt und durch Stickstofffluss ersetzt. Gleichzeitig konnte der Wasserstofffluss auf der Anode reduziert werden, wodurch der Wasserstoffdurchtritt durch die Membran verringert wird. Nach einer Stunde Spülen wurden die Stromabnehmer des Galvanostaten entfernt und durch einen Potentiostaten (Gamry Reference 600<sup>®</sup>) ersetzt (in Abbildung 4-3 unten rechts zu sehen). Da es nicht möglich ist, eine Referenzelektrode mit in diesen Aufbau einzubringen, wird hier die Anode als Gegenelektrode und dynamische Referenzelektrode genutzt. Nach 15 s Konditionierung bei 300 mV wurden jeweils 10 Zyklen im Bereich von 0,03 mV bis 1 V aufgenommen. Zur Auswertung wird mit der mitgelieferten Software die Fläche unterhalb des Wasserstoffdesorptionspeaks bestimmt. Nach Gleichung (4-8) kann dann nach Biegler et al. [122] die elektrochemisch aktive Oberfläche des Platins berechnet werden.

$$\text{ECSA} [\text{cm}^2] = \frac{A_{\text{desorp.}} [\mu\text{C}]}{210 \mu\text{C}/\text{cm}^2} \quad (4-8)$$

---

# Teil III

## Ergebnisse und Diskussion

---

*Der erste Teil dieses Abschnittes behandelt die Herstellung und Charakterisierung chemisch identischer Trägermaterialien, die sich nur in ihrer Morphologie unterscheiden.*

*Als Ausgangsmaterial wurde Polyanilin (PANI) gewählt und mit Platin beladen. PANI ändert bei geringfügigen Änderungen der Synthese die Morphologie, aber nicht seine Oberflächenchemie. Um kohlenstoffbasierte Träger mit unterschiedlicher Morphologie untersuchen zu können wurde das mit Platin beladene PANI karbonisiert. Dabei zeigte das Platin eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität; zusätzlich konnte durch XPS-Messungen eine Platin-Träger-Wechselwirkung nachgewiesen werden.*

*Aus den Trägern wurden Kathoden für PEM-Brennstoffzellen hergestellt die sich ausschließlich in deren Morphologie unterschieden. Die erste Versuchsreihe bestand aus Nafion<sup>®</sup>-freien Mehrschicht-Kathoden aus kommerziellen CNT und PANI. In der zweiten Versuchsreihe wurde karbonisiertes PANI eingesetzt um auf Kohlenstoffmaterial basierende Elektroden mit unterschiedlicher Morphologie zu testen. Im dritten Ansatz wurden vom Projektpartner hergestellte CNT mit Platin funktionalisiert und als Mehrschicht-Elektroden mit PANI getestet.*

*Die Strukturen der erhaltenen Elektroden wurden im dritten Teil dieses Abschnittes charakterisiert. Zuerst wurden die zweidimensionalen Ergebnisse von Ultradünnschnitten beschrieben, anschließend wurden ausgesuchte Elektroden mittels FIB-SEM slice&view dreidimensional untersucht.*





## 5. Geträgerte Katalysatoren mit unterschiedlicher Trägermorphologie

Um den reinen Einfluss der Trägerform auf die Leistung einer Brennstoffzelle untersuchen zu können, müssen chemisch identische Träger hergestellt werden, die sich nur in ihrer Morphologie unterscheiden. Als Ausgangsmaterial hierzu wurde Polyanilin gewählt, das durch geringfügige Variation in der Synthese mit unterschiedlicher Morphologie unter Beibehaltung der chemischen Identität herstellbar ist und sich auch nach dem Karbonisieren als Trägermaterial eignet. Zusätzlich wurden sowohl kommerzielle als auch vom Projektpartner hergestellte CNT mit dem Polyanilin kombiniert. Abbildung 5-1 zeigt nochmals die Struktur der vorliegenden Arbeit als Flussdiagramm, ausgehend von der formkontrollierten Synthese bis hin zu den noch geplanten Simulationen.

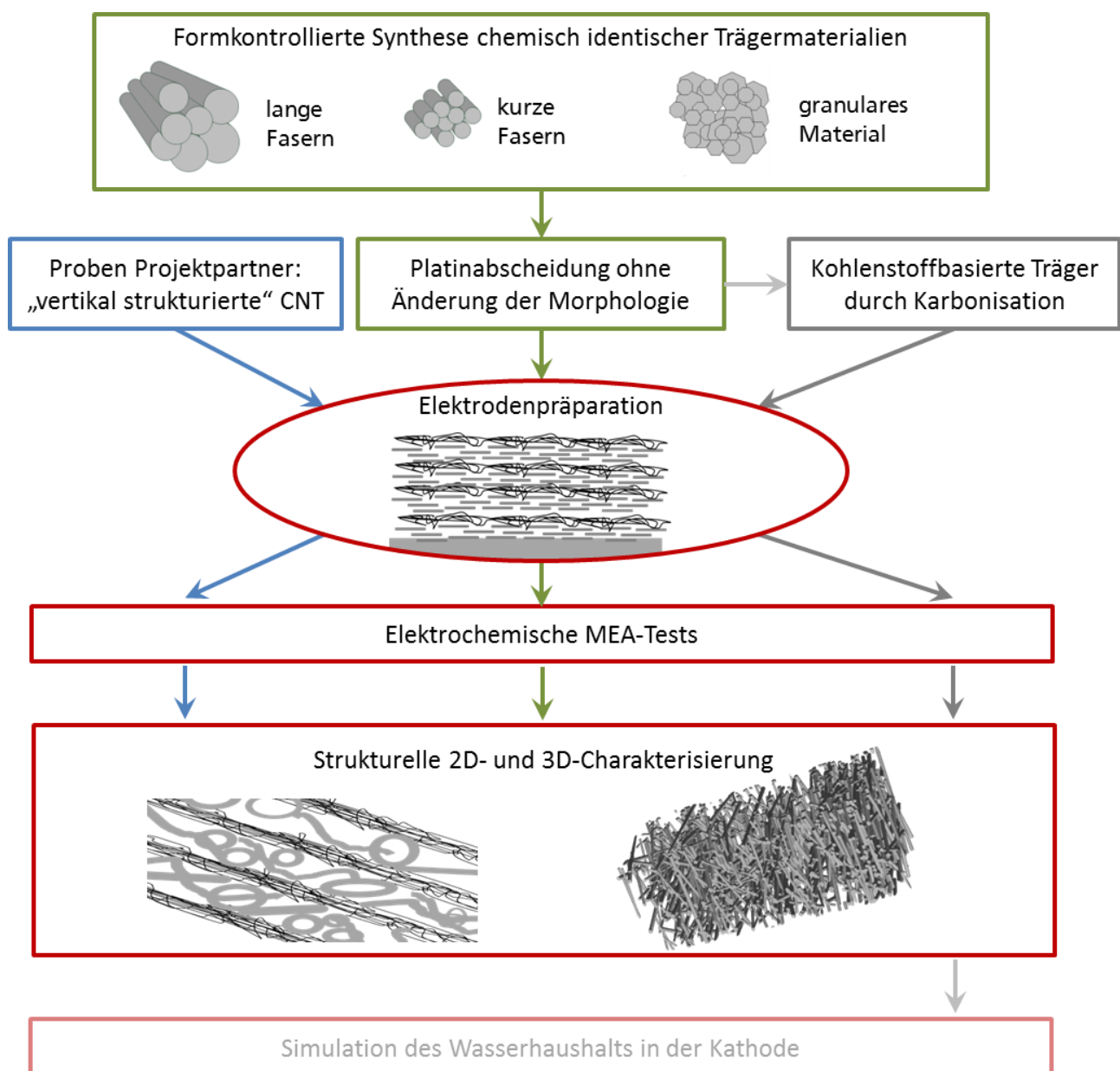


Abbildung 5-1: vereinfachtes Flussdiagramm der vorliegenden Arbeit.

## 5.1. Synthese des Polyanilins

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten PANI nasschemisch zu synthetisieren. Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, durch eine möglichst geringe Variation der Parameter die chemische Identität des hergestellten PANIs bei einem möglichst großen Unterschied in der Morphologie beizubehalten. Hierzu wurde während aller Versuche das Konzentrationsverhältnis an Anilin und Ammoniumperoxodisulfat konstant gehalten, lediglich die Säure und deren Konzentration wurden variiert. Abbildung 5-2 zeigt die unterschiedliche Morphologie der hergestellten PANIs. Lange Fasern (a und d) wurden in 0,4 M Essigsäure, kurze Fasern in 1 M Schwefelsäure und granulares Material in 0,1 M Schwefelsäure erzeugt.

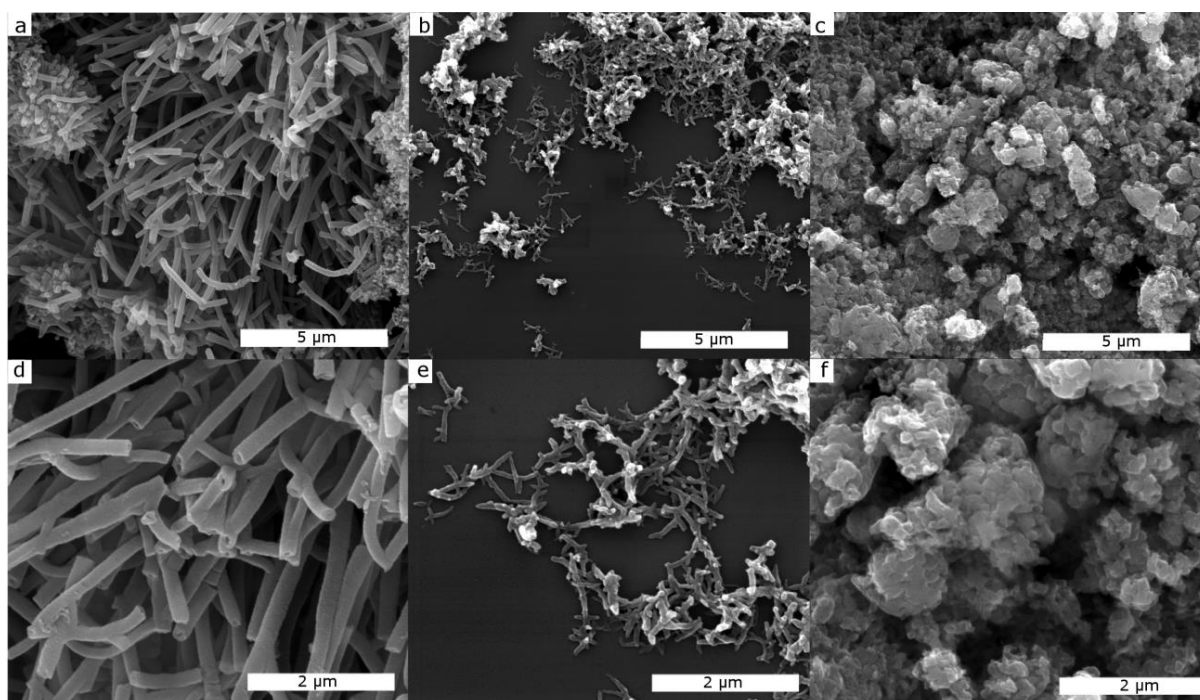


Abbildung 5-2: PANI in unterschiedlicher Morphologie. Lange Fasern in 0,4 M Essigsäure (a und d), kurze Fasern in 1 M Schwefelsäure (b und e) und granulares Material in 0,1 M Schwefelsäure synthetisiert (c und f).

Es ist deutlich zu sehen, dass bei geringfügiger Änderung in der Synthese ein großer Unterschied in der Morphologie erhalten werden konnte. Das in Essigsäure synthetisierte PANI besteht aus Fasern, deren Länge mehrere Mikrometer überschreitet. Aufgrund der Überlagerung der einzelnen Fasern war es nicht möglich die exakte Länge der Fasern zu bestimmen. Der Faserdurchmesser liegt im Bereich von 180 – 240 nm. Es ist möglich Hohlräume im Zentrum der Fasern zu identifizieren (Abbildung 5-2 d). Der Durchmesser der kurzen PANI-Fasern konnte durch ein sehr dünnes Aufbringen des zu untersuchenden Materials bestimmt werden. Die Fasern weisen eine durchschnittliche Länge von 400 nm und einen Durchmesser von ca. 80 nm auf. Wurde PANI in 0,1 M Schwefelsäure synthetisiert, konnte keine bevorzugte Wachstumsrichtung des entstandenen Pulvers

---

festgestellt werden. Alle untersuchten Proben zeigten eine globulare Struktur mit unregelmäßiger Partikelgröße. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass über die hier vorgestellten Formen und deren Größen bereits mehrfach berichtet wurde.

Stejskal et al. stellen in einem Übersichtsartikel über die Nanostrukturen von PANI [84] fest, dass granulare Strukturen bei einer zufälligen Ansammlung von Nukleationszentren entstehen. Dies ist dann der Fall, wenn eine kurze Anfangsphase der Reaktion vorliegt. Bei allen Experimenten zur Herstellung von granularem PANI erfolgte der erste Farbumschlag der Reaktion schon nach wenigen Sekunden. Innerhalb von drei Minuten war ein Farbumschlag zu einem tiefen Grün zu erkennen. Das Auftreten dieser schnellen Reaktion ist in der vorliegenden Arbeit unerwartet, da dies bisher überwiegend bei hohen Konzentrationen an Edukten beobachtet wurde [83], [84], [123], [124].

Nanofasern werden erhalten, wenn das schnelle Entstehen von Nukleationszentren unterdrückt wird, das durch ein langsames Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden kann. Bei den Reaktionen in 1 M Schwefelsäure trat der erste Farbumschlag nach ca. 60 s auf, bis zu einer vollständigen Grün-Färbung sind ca. 10 min vergangen. Dieser Reaktionsverlauf ist sehr typisch für Reaktionen mit verdünnten Medien [124] und bei schnellem Vermischen der Probe [125].

Die Herstellung von Nanoröhren mit einer Länge von mehreren Mikrometern ist in einer starken Säure nicht möglich, weshalb hierzu eine schwache Säure (Essigsäure) verwendet wurde. Konyushenko et al. [82] konnten zeigen, dass bei Verwendung von Essigsäure die aus der Reaktion entstehende Schwefelsäure die Dotierung des entstandenen PANI übernimmt, so dass die chemische Identität erhalten bleibt. Rückstände der Essigsäure oder gar Acetatgruppen als Dotierelemente konnten nicht gefunden werden. Bei dieser Synthese wurde der langsamste Reaktionsverlauf beobachtet. Nach ca. 5 min wurde ein erster Farbumschlag hin zu einem hellen Gelb beobachtet, der vollständige Farbumschlag zu dem typischen Grün des Polyanilins konnte bis zu einer Stunde dauern. Auch über die Beobachtung, dass die Reaktion in einer schwachen Säure langsamer abläuft und hierdurch lange Nanoröhren entstehen, wurde bereits mehrfach in der Literatur berichtet [79], [82], [84].

Zur Überprüfung der chemischen Identität der verschiedenen PANI wurden FT-IR-Absorptionsspektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Alle Spektren zeigen die für PANI typischen Absorptionsbanden [84],[82],[83], [126]: die Ringschwingung bei  $1585\text{ cm}^{-1}$ , die Benzolring-Schwingungen bei  $1497\text{ cm}^{-1}$ , die C-N-Streckschwingung bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1244\text{ cm}^{-1}$ , die Benzol-NH-Schwingung bei  $1150\text{ cm}^{-1}$  sowie die aromatischen C-H „out-of-plane“-Schwingungen bei  $823\text{ cm}^{-1}$ .

Das Absorptionsspektrum der langen PANI-Fasern, die in Essigsäure synthetisiert wurden, zeigt zusätzliche Banden bei  $1041\text{ cm}^{-1}$ ,  $693\text{ cm}^{-1}$  und  $592\text{ cm}^{-1}$ . Diese Schwingungen sind typisch für Hydrogensulfat und Sulfat-Gegenionen [127] und werden durch die während der Reaktion entstehende Schwefelsäure erzeugt. Da FT-IR-Spektroskopie eine sehr empfindliche Messmethode ist, können auch kleinste Rückstände der Schwefelsäure nachgewiesen werden. Bei den in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten Synthesen wurden jeweils 200 – 300 mg PANI erzeugt. Für ein FT-IR-Pellet wurden ca. 0,05 mg mit

100 mg KBr vermischt. Trotz mehrmaligem Waschen der Kompletproben mit Wasser zur Aufreinigung können Rückstände an Schwefelsäure nicht ausgeschlossen werden.

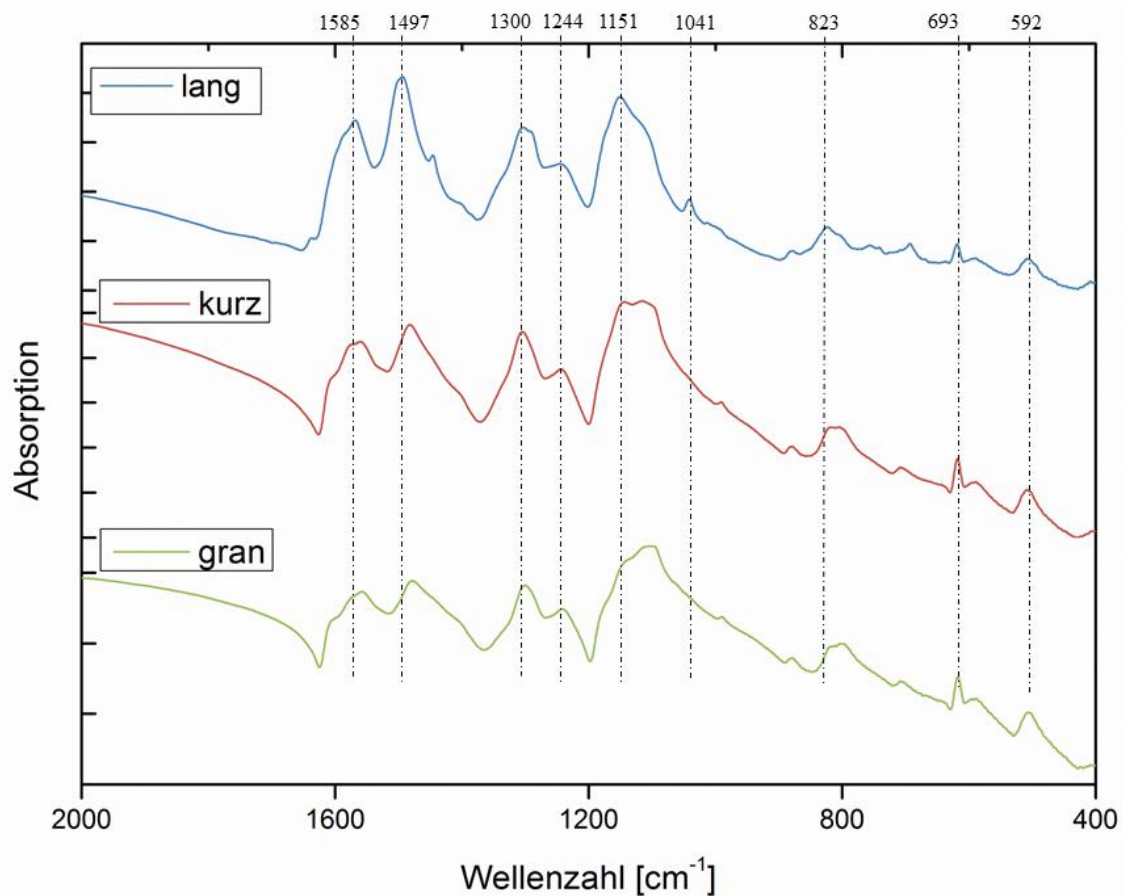


Abbildung 5-3: FT-IR-Absorptionsspektren der drei PANI mit unterschiedlicher Morphologie.

Diese noch vorhandenen Rückstände der Schwefelsäure haben bei der Elementaranalyse einen noch deutlicheren Einfluss als bei den FT-IR-Messungen (siehe Tabelle 5-1). Bei diesen Analysen wurden ca. 5 mg von der Kompletprobe entnommen. Ist diese nur unzureichend gewaschen, wird in der Probe ein deutlich zu hoher Schwefelgehalt und Sauerstoffgehalt sowie ein zu geringer Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung gemessen.

Tabelle 5-1: Einfluss der Probenvorbereitung auf das Ergebnis der Elementaranalyse von PANI\_kurz, (C, H, N und S; O durch Differenzbildung).

	Elementargehalt [Gew.%]				
	C	N	S	H	O
mehrmals gewaschen	56,84	10,49	4,71	4,88	23,08
unzureichend gewaschen	31,00	5,70	15,30	4,70	56,70

Wird das Massenverhältnis von Schwefel und Sauerstoff in der Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) betrachtet ( $M_{\text{S}}: M_{\text{O}} = 1:2$ ;  $M_{\text{S}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_{\text{O}} = 8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wird schnell klar, dass der hohe Gehalt an Sauerstoff und Schwefel (ca. 30 Gew.%) von der überschüssigen Schwefelsäure herrührt. Dieser Fehler kann selbst nach mehrfachem Waschen der Probe nicht ganz ausgeschlossen werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass alle Ergebnisse der Elementaranalyse mit einem systematischen Fehler von ca. 2 Gew.% belastet sind. Die Elementaranalyse für die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten PANI-Materialien ist in Tabelle 5-2 gezeigt.

Tabelle 5-2: Elementaranalyse der unterschiedlichen PANI-Materialien, Sauerstoff durch Differenzbildung.

	Elementargehalt [Gew.%]				
	C	N	S	H	O
lang	57,75	10,88	5,07	4,75	21,55
kurz	56,84	10,49	4,71	4,88	23,08
granular	54,95	10,10	5,75	4,85	24,35

Unter Betrachtung der bereits diskutierten Unsicherheiten, die sich aus der Probenvorbereitung ergeben, folgt der Schluss, dass die Proben die gleiche Elementarzusammensetzung aufweisen. Die dargestellten Ergebnisse spiegeln sich auch in der Literatur wider, die bei Vergleich von verschiedenen Veröffentlichungen untereinander Abweichungen von ca. 2% aufweisen [96], [127].

Wie bereits im Grundlagenkapitel (Kap. 2.5) diskutiert, ist für die Verwendung als Trägermaterial in Brennstoffzellen die Oberfläche des Materials von besonderem Interesse. Stefens et al. [43] haben festgestellt, dass eine große Oberfläche eine wichtige Voraussetzung für ein Trägermaterial ist, da dieses zu einer Abscheidung von kleinen Platinpartikeln führt. Die mittels BET-Gasadsorption bestimmte Oberfläche der in dieser Arbeit verwendeten PANI-Trägermaterialien ist in Tabelle 5-3 dargestellt. Die Oberflächen der kurzen Fasern und des granularen Materials unterschieden sich mit 6% nur geringfügig. Die Oberfläche der langen PANI-Fasern ist ca. 25% niedriger und damit deutlich kleiner. Dieser Unterschied ist bei Betrachtung der verschiedenen Morphologien der Materialien offensichtlich. Die langen PANI-Fasern besitzen ein deutlich größeres Volumen als die anderen beiden Materialien. Wie bereits beschrieben, war es nicht möglich deren exakte Länge zu bestimmen. Aufgrund des um den Faktor zwei bis drei größeren Durchmessers dieser Fasern gegenüber den kurzen Fasern, ergibt sich ein größeres Volumen der einzelnen Teilchen und damit auch eine geringere massenbezogene Oberfläche.



Tabelle 5-3: BET-Oberflächen der verschiedenen PANI-Materialien.

	BET [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]
lang	29,8
kurz	38,9
granular	36,7

Die Oberfläche der verwendeten Materialien ist allerdings sehr klein im Vergleich zu den in der Brennstoffzellentechnik häufig eingesetzten Rußen (Vulcan CX 72  $\sim 250 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  [48]). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Brennstoffzellenleistung bei Verwendung dieser PANIs geringer ausfällt als die von Vergleichszellen mit kommerziellen geträgerten Katalysatoren.

## 5.2. Platinabscheidung auf Polyanilin

Um den Einfluss der Trägermorphologie auf die Leistung eines Brennstoffzellenkatalysators untersuchen zu können, muss dieser nach der Synthese mit Platin-Nanopartikeln beladen werden, ohne dabei die während der Synthese erzeugten Unterschiede in der Morphologie zu verändern. Erste Versuche Platin mittels eines Polyol-Prozesses aus Hexachloroplatinsäure in Ethylenglykol bei  $140^\circ\text{C}$  abzuscheiden [18], [19], haben sich hierfür als nicht tauglich erwiesen. Bei diesem Verfahren wurde der Träger während des Prozesses im Ethylenglykol erhitzt, was zu einer Veränderung der Morphologie des Trägermaterials führte. Dies wurde bereits beim Filtern der Probe nach der Platinabscheidung sichtbar. Die Träger wurden vor und nach der Platinabscheidung mit einem Teflonfilter ( $0,4 \mu\text{m}$  Porendurchmesser) gefiltert. Nach der Platinabscheidung wurden allerdings kaum Partikel im Filter festgehalten, was nur durch eine starke Verkleinerung des Trägermaterials erklärt werden kann. In der anschließenden Bachelorarbeit von Hans Köbler, bei der Pt-Ru-Nanopartikel auf PANI abgeschieden werden sollten, wurde diese Beobachtung nochmals verfeinert. Um den Einfluss der Wärmebehandlung auf das Trägermaterial zu verhindern, wurde hier eine kolloidale Synthese der Edelmetallnanopartikel nach C. Bock [118] durchgeführt. Dabei wird der Träger erst nach Abkühlen der Reaktionslösung zu der kolloidal stabilisierten Lösung der Nanopartikel gegeben und durch Rühren über 24 Stunden miteinander in Kontakt gebracht. Auch bei diesen Experimenten gelang es nicht, die gewünschte Ausbeute zu erzielen. Nachfolgende Analysen ergaben eine deutlich höhere Platinbeladung als angestrebt.

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde eine „schonendere“ Methode zur Platinabscheidung gesucht. Bei einer von Guo et al. [115] vorgestellten Imprägniermethode wird das Trägermaterial zuerst in Kontakt mit der in Wasser gelösten Hexachloroplatinsäure gebracht und anschließend mit Ameisensäure reduziert. Vorteil dieser Methode ist, dass einerseits keine giftigen oder gefährlichen Chemikalien verwendet werden, andererseits läuft die Reaktion bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden ab, so dass keine zusätzliche Energie in Form von Wärme eingebracht werden muss. Hierdurch wird eine

Veränderung der Trägermorphologie vermieden. Die Ergebnisse der Platinabscheidung mittels der Ameisensäurereduktionsmethode sind in Abbildung 5-4 bis Abbildung 5-6 dargestellt. Die TEM-Übersichtsaufnahmen der unterschiedlichen Träger (jeweils Teilabbildung a) zeigen deutlich, dass die Morphologie der Trägermaterialien während der Platinabscheidung erhalten geblieben ist. Die TEM-Detailaufnahmen (jeweils Abbildung b) zeigen, dass bei allen Proben Platin-Nanopartikel abgeschieden wurden. Die Abscheidung erfolgte homogen in allen Bereichen der Proben, eine Agglomeration der Edelmetallpartikel ist nicht zu erkennen.

Aus den Detailaufnahmen wurden jeweils Histogramme der Partikelgrößenverteilung erstellt (Teilabbildung c). Hierzu wurden mindestens 200 Partikeldurchmesser gemessen und mit der Software Origin statistisch ausgewertet. Für die Nanopartikel auf den langen PANI-Fasern ergab sich ein Mittelwert von 2,7 nm mit einer Standardabweichung von 0,8 nm. Der kleinste gemessene Partikel hat einen Durchmesser von 0,9 nm, der größte Partikeldurchmesser beträgt 5,5 nm. Für die Nanopartikel auf den kurzen PANI-Fasern wurde als Mittelwert für den Durchmesser  $2,5 \pm 0,7$  nm ermittelt. Der kleinste und größte gemessene Durchmesser dieser Probe war 1,1 nm bzw. 5,0 nm. Die Ergebnisse für die Nanopartikel auf dem granularen PANI liegen mit einem Mittelwert von  $2,5 \pm 0,6$  nm und einem minimalen und maximalen Messwert von 1,1 nm und 4,6 nm im gleichen Größenbereich wie die Messwerte für die beiden anderen Proben.

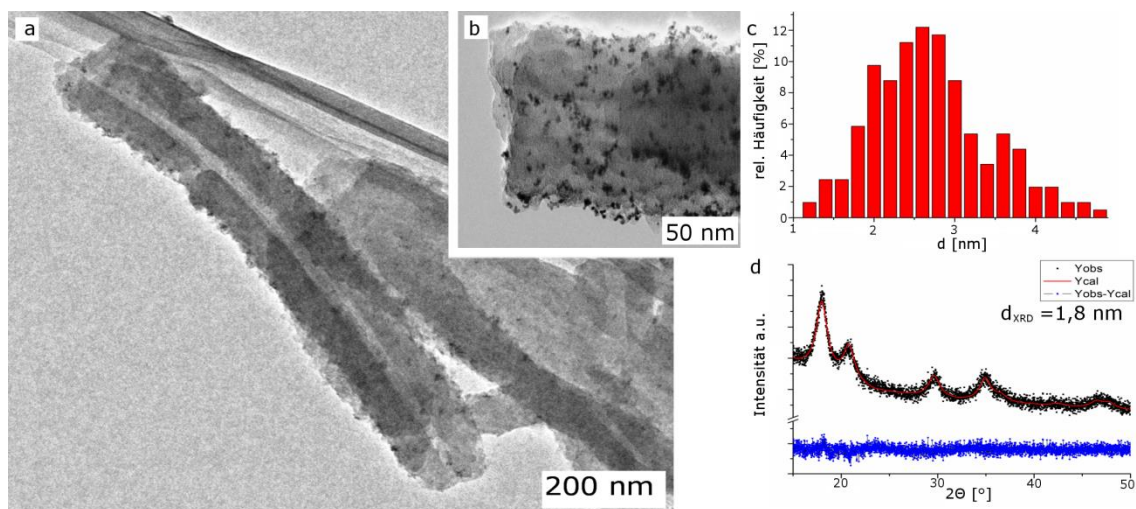


Abbildung 5-4: TEM- und XRD-Untersuchungen von Pt-PANI\_lang. (a) TEM-Überblick über eine Faser, (b) TEM-Detailaufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung.



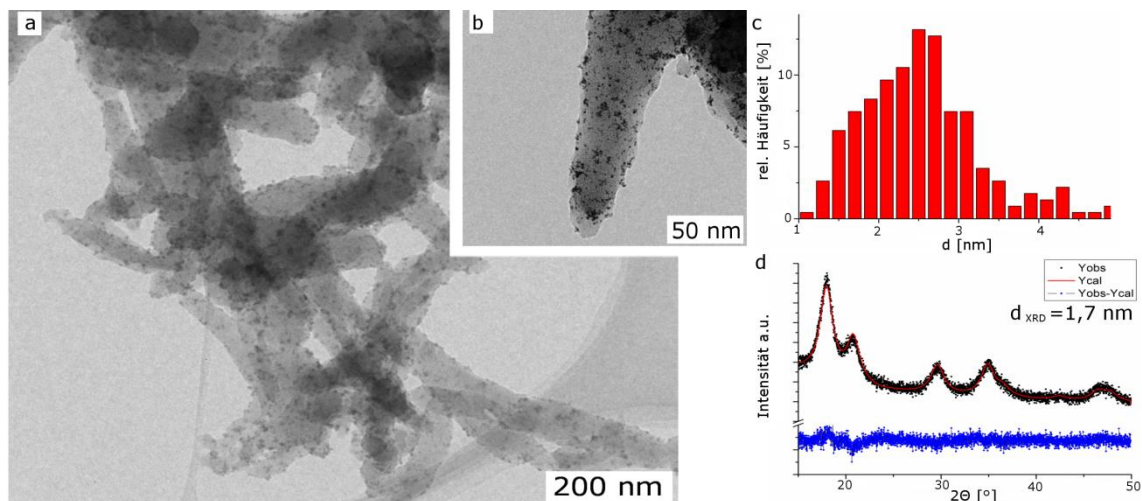


Abbildung 5-5: TEM- und XRD-Untersuchungen von Pt-PANI\_kurz. (a) TEM-Überblick über ein Faserbündel, (b) TEM-Detailaufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung.

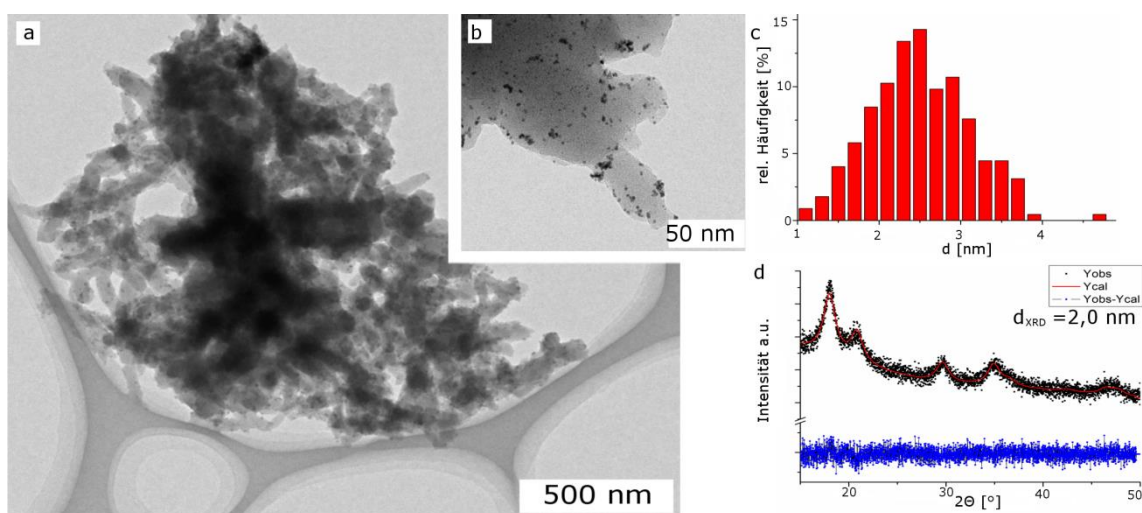


Abbildung 5-6: TEM- und XRD-Untersuchung von Pt-PANI\_gran. (a) TEM-Überblick über ein Partikelagglomerat, (b) TEM-Detailaufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung.

Neben dem Ausmessen der Partikeldurchmesser in den TEM-Aufnahmen wurde die Partikelgröße mittels Röntgenbeugung und anschließender Rietveldverfeinerung bestimmt (jeweils Teilabbildung d). In den Abbildungen sind die Messwerte ( $Y_{\text{obs}}$ , schwarze Punkte), ein errechneter Fit ( $Y_{\text{cal}}$ , rote Linie) und deren Differenz ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ , blaue Linie) dargestellt. Die ermittelten Partikelgrößen sind für alle drei Proben sehr ähnlich:  $d_{\text{lange Fasern}} = 1,8 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{kurze Fasern}} = 1,7 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{granuläres Material}} = 2,0 \text{ nm}$ .

### 5.3. Karbonisierung des Polyanilins

Das am meisten verwendete Trägermaterial in der Brennstoffzellentechnologie ist Kohlenstoff. Um den Einfluss der Trägermorphologie in dieser Materialklasse besser beurteilen zu können, wurde das PANI durch Temperaturbehandlungen unter Schutzgasatmosphäre in stickstoffdotierten Kohlenstoff umgewandelt. Die detaillierte Untersuchung des Karbonisierungsverhaltens des PANI im Hinblick auf die Eignung als Trägermaterial für Brennstoffzellen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit am System der kurzen PANI-Fasern untersucht [128].

Bereits vor der genaueren Untersuchung des Karbonisierungsverhaltens wurde festgestellt, dass die Morphologie des Trägermaterials bei Temperaturbehandlungen bis 750 °C für alle drei PANI-Systeme erhalten bleibt (vgl. Abbildung 5-7). Der Massenverlust während des Karbonisierens für diese Versuche betrug 47,1% im Fall der langen PANI-Fasern, 47,6% für die kurzen PANI-Fasern und 48,0% für das granulare Material. Hiermit liegt eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten vor. Trochová et al. [96] haben bei Karbonisierungsexperimenten bis 830 °C einen Massenverlust von 55% festgestellt.

Abbildung 5-7 zeigt, dass die vor dem Karbonisieren vorhandene Morphologie (Abbildung 5-2) der Materialien erhalten bleibt. Eine genaue Aussage über die Länge der Fasern und deren Durchmesser konnte allerdings aufgrund der Überlagerung der einzelnen Fasern in den Bildern nicht getroffen werden. Deutlich sichtbar ist allerdings, dass in dem Material mit den langen Fasern einzelne Fasern mit mehreren Mikrometern Länge und ca. 300 nm Durchmesser vorhanden sind. Die kurzen Fasern erzeugen ein dichtes Netzwerk, während das granulare Material eine blumenkohlartige Struktur aufweist.

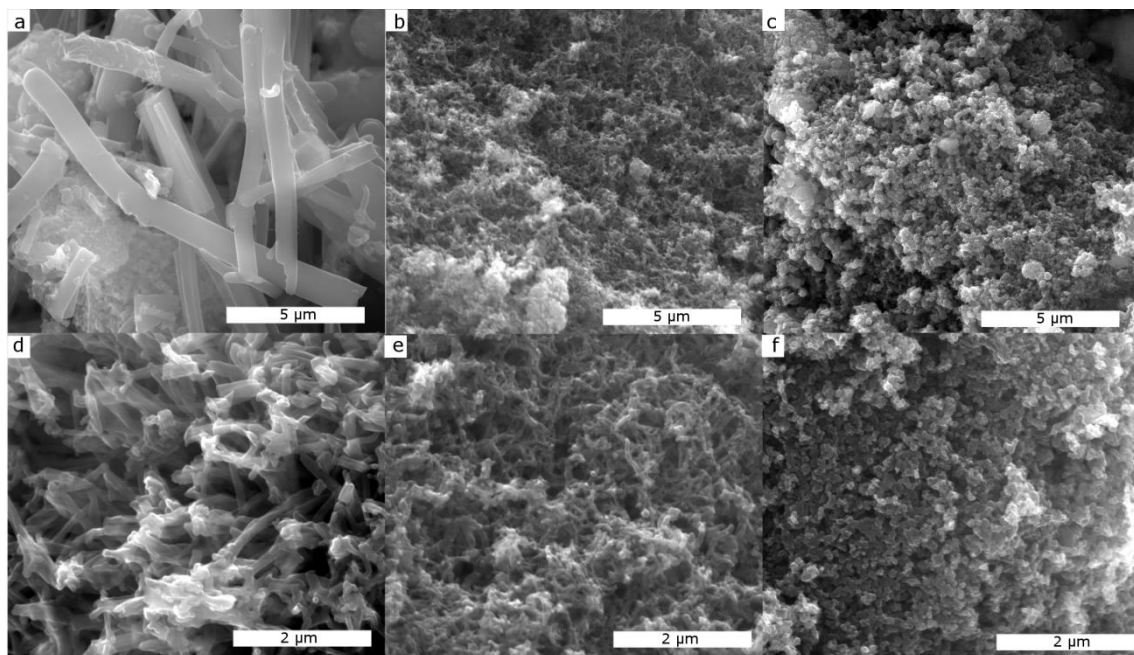


Abbildung 5-7: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von bei 750 °C karbonisiertem PANI: lang (a und d), kurz (b und e) und granular (c und f).

Die Zusammensetzung der Materialien wurde nach dem Karbonisieren mittels Elementaranalyse überprüft (Tabelle 5-4). Da die Schwefelsäure beim Karbonisieren verdampft (Siedepunkt = 330 °C) sind die Zusammensetzungen der Proben im Gegensatz zu den frisch synthetisierten PANIs vergleichbar. Alle drei Materialien haben einen Kohlenstoffanteil von ca. 80% und einen Stickstoffanteil von ca. 9%, was einem Verhältnis C/N von 8,9 entspricht. Die in dieser Arbeit bestimmten Zusammensetzungen stimmen mit Untersuchungen anderer Gruppen überein. Yang et al. [97] haben PANI-Fasern bei verschiedenen Temperaturen karbonisiert. Für die Karbonisierung bei 700 °C konnten sie einen Stickstoffanteil von 10,88% und einen Kohlenstoffanteil von 82,80% feststellen. Für die bei 800 °C karbonisierte Probe stellten sie 89,06% Kohlenstoff und 7,85% Stickstoff fest. Trochová et al. [96] ermittelten für Karbonisierungsexperimente bei 800 °C einen Anteil von 8,8% Stickstoff und 72,8% Kohlenstoff.

Tabelle 5-4: Elementaranalyse der bei 750 °C karbonisierten PANI-Materialien.

	Elementargehalt [Gew.%]				
	C	N	S	H	O
lang	78,80	9,00	0,08	2,00	10,12
kurz	78,63	8,80	0,07	1,45	11,05
granular	80,60	8,45	0,05	1,97	8,93

Ein genaueres Verständnis der Prozesse, die während der Karbonisierung ablaufen, ermöglicht die Thermogravimetrie mit kombinierter Massenspektroskopie und FT-IR-Analyse der Produktgase. Da diese Untersuchung an allen drei Materialien durchgeführt wurde, können hieraus nochmals Erkenntnisse über die chemische Identität der drei verschiedenen PANI gewonnen werden. Die maximal mögliche Betriebsdauer des angeschlossenen FT-IR liegt, aufgrund der notwendigen Flüssigstickstoffkühlung des Detektors, bei 6 Stunden. Daher mussten die Karbonisierungsbedingungen auf diesen Zeitraum angepasst werden. Hierzu wurde die Heizrate auf 2 °C/min erhöht und die Haltezeit verkürzt. Dies führte allerdings zu einer unerwarteten Beeinflussung der Ergebnisse der Massenspektrometrie, die auch bei Wiederholungsmessungen auftrat. Am deutlichsten ist diese Beeinflussung am Totalionenstrom (engl. total ion current, TIC) in Abbildung 5-8 zu sehen. Der TIC ist die Summe aller detektierten Massenströme, die von allen Massenfragmenten im Massenspektrometer zu einem Zeitpunkt erzeugt werden. Für die durchgeführten Versuche wurde ein konstanter Anteil, der vom Stickstofffluss erzeugt wird, und ein variabler Anteil, der den Massenverlusten in der TG entspricht, erwartet (vgl. Inset Abbildung 5-8).

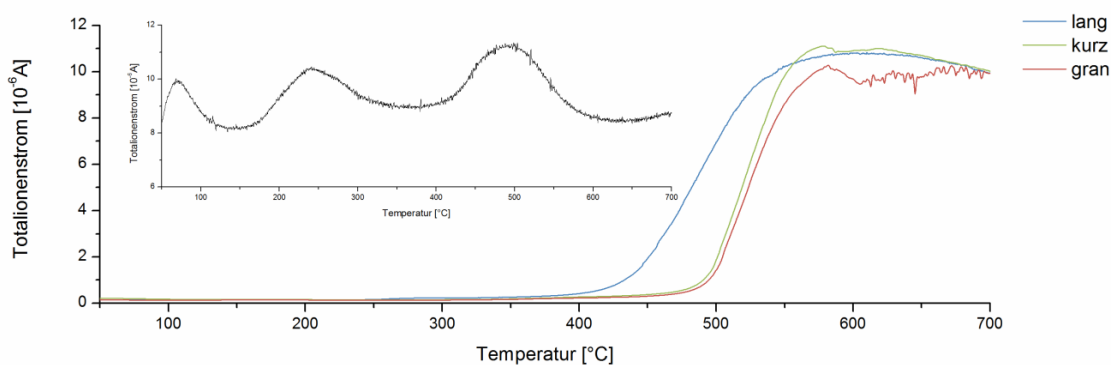


Abbildung 5-8: Totalionenstrom der drei verschiedenen PANI. Inset: idealtypischer Totalionenstrom bei vergleichbaren Versuchen.

Der tatsächlich gemessene TIC weicht unter diesen Messbedingungen für alle Proben stark von der erwarteten Kurve ab. Alle Proben zeigen unterhalb von 400 °C einen linearen Verlauf, zwischen 400 und 550 °C einen scharfen Anstieg und anschließend wieder einen leichten Abfall. Eine Korrelation mit der Ableitung der TG (DTG) ist nicht möglich. Eine mögliche Ursache hierfür kann sein, dass die Glaskapillare, die als Transportweg der Gase von der TGA zum Quadrupolmassenspektrometer dient, durch Kondensation der Reaktionsprodukte verstopft und bei erhöhten Temperaturen wieder frei wird. Dies sind keine probenspezifischen Ergebnisse, sondern rein durch den Messaufbau mit langem Überführungsweg bedingt. Dennoch war es möglich Informationen aus den Messwerten abzuleiten, da in den linearen Bereichen ( $< 400\text{ °C}$ ) bei einer kleineren Skalierung Unterschiede erkennbar sind. Allerdings muss bei Betrachtung der MS-Daten immer bedacht werden, dass Änderungen, die im Bereich zwischen 400 und 550 °C beobachtet werden, nicht probenspezifisch sind.

Für alle Messungen wurde eine Vielzahl von Massenfragmenten ( $m/z$ ) im Bereich von 1 bis 200 gemessen. Durch Vergleich mit der Onlinedatenbank NIST [129] konnten die schweren Fragmente mit signifikanten Messsignalen ( $M/z = 93, 66$ ) den Zerfallsprodukten von Anilin zugeordnet werden. Anschließend wurden die Messdaten der MS-Analyse mit den Ergebnissen der durch die FT-IR-Analyse bekannten Zerfallsprodukte verglichen. Alle noch nicht eindeutig zugeordneten Massen wurden in einem letzten Schritt nochmals separat betrachtet. Da deren Intensität sehr gering war, kann davon ausgegangen werden, dass diese durch Mehrfachaufladungen oder eine etwas stärkere Fragmentierung der bereits zugeordneten Moleküle entstanden sind.

Das angeschlossene FT-IR nimmt ca. alle 100 Sekunden ein Spektrum der Produktgase auf. Somit ist es möglich, eine 3D-Darstellung der Signale mit den Dimensionen Wellenlänge, Intensität und Zeit zu erstellen (Abbildung 5-9 a). Diese Auftragung gibt einen qualitativen Überblick, eine genaue Auswertung ist allerdings nicht möglich, weshalb verschiedene einzelne Spektren betrachtet werden (Abbildung 5-9 b). Diese wurden nahe an den in der 3D-Darstellung identifizierten Absorptionsmaxima gewählt. Dabei kann gleichzeitig die Zeitachse in eine Temperaturachse überführt werden, indem die bei der TGA gemessenen Temperaturen linear der Zeit zugeordnet werden. Da die Reaktionsgase über einen 1,5



Meter langen beheizten Transportschlauch in die Gasmesszelle des FT-IRs geführt werden, entsteht hierbei ein Zeitversatz von 10- 15 min, der einem Temperaturversatz von 20 - 30 °C entspricht.

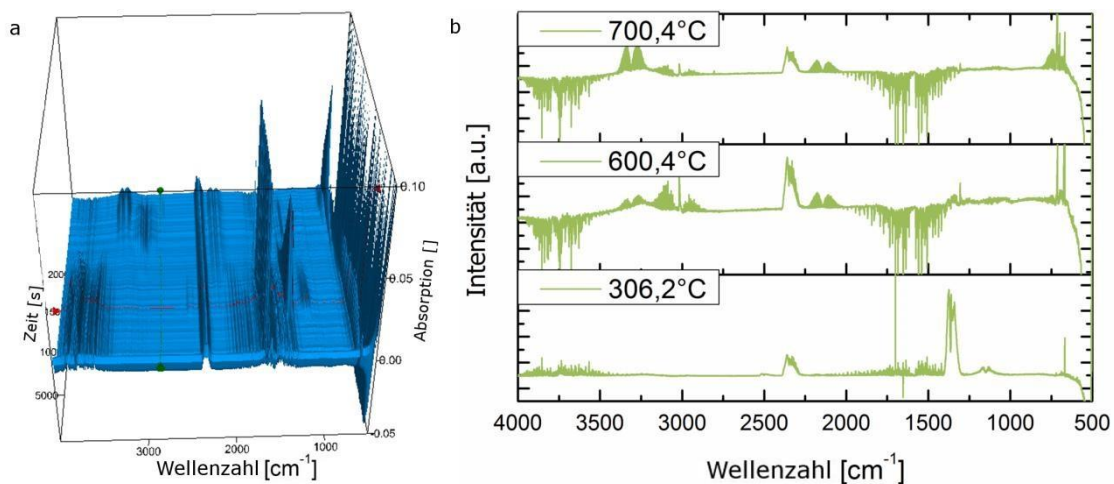


Abbildung 5-9: Auswertung der FT-IR-Messungen von PANI\_gran. (a) 3D-Übersichtsdarstellung, (b) Spektren bei einzelnen Temperaturen, bei denen eine hohe Intensität von Gasbanden beobachtet wurde.

Durch Vergleich mit der Onlinedatenbank NIST konnten die wichtigsten Absorptionsbanden identifiziert und einzelnen Gasmolekülen zugeordnet werden. Hierbei konnten für alle Proben die Moleküle  $\text{SO}_2$  ( $1144\text{-}1123\text{ cm}^{-1}$ ,  $1180\text{-}1155\text{ cm}^{-1}$ ,  $1361\text{-}1357\text{ cm}^{-1}$  und  $1383\text{-}1366\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $671\text{-}666\text{ cm}^{-1}$  und  $2376\text{-}2290\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_4$  ( $1307\text{-}1301\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{HCN}$  ( $715\text{-}711\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{-}1364\text{ cm}^{-1}$ ,  $1445\text{-}1428\text{ cm}^{-1}$ ,  $3278\text{-}1428\text{ cm}^{-1}$  und  $3343\text{-}3328\text{ cm}^{-1}$ ) eindeutig als gasförmige Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Bei niedrigen Temperaturen ( $< 100\text{ °C}$ ) traten zusätzliche Banden bei  $1307\text{-}1301\text{ cm}^{-1}$  und  $3019\text{-}3009\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf die Zersetzung von Lösungsmitteln, wie Ethanol, das zum Probenwaschen verwendet wurde, zurückgeführt werden können. In allen Spektren sind breite Banden zwischen  $4000$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  und eine breite Doppelbande zwischen  $2000$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Teilweise zeigen diese Banden aber eine negative Adsorption (Abbildung 5-9 b bei  $700,4\text{ °C}$  und  $600,4\text{ °C}$ ) Diese Schwingungsbanden entstehen durch gasförmiges Wasser. Negativ gemessene Werte sind auf schwankende Feuchtigkeitwerte im Vergleich zur Hintergrundmessung vor der Messreihe zurückzuführen, die durch äußere Faktoren, wie die Luftfeuchtigkeit, beeinflusst werden. Deshalb wurden diese Banden bei der Auswertung nicht mit berücksichtigt. Bereits bei Betrachtung der in Abbildung 5-9 dargestellten Spektren wird deutlich, dass  $\text{SO}_2$  vorwiegend bei geringen Messtemperaturen auftritt.

Durch Integration der Wellenzahlbereiche, in denen ein Maximum erkannt wurde, über den gesamten Zeit/Temperaturverlauf ist es möglich, den Zeitpunkt der Ausgasung zu identifizieren. Die TGA-Kurven der drei verschiedenen PANI-Proben sind gemeinsam mit den DTG-Kurven und ausgewählten IR-Banden sowie Massenverläufen in Abbildung 5-10 gezeigt. Alle nicht gezeigten Spektren bestätigten die hier dargestellten Ergebnisse, soweit die bereits diskutierten Fehler (Verlauf der TIC) dies zuließen.

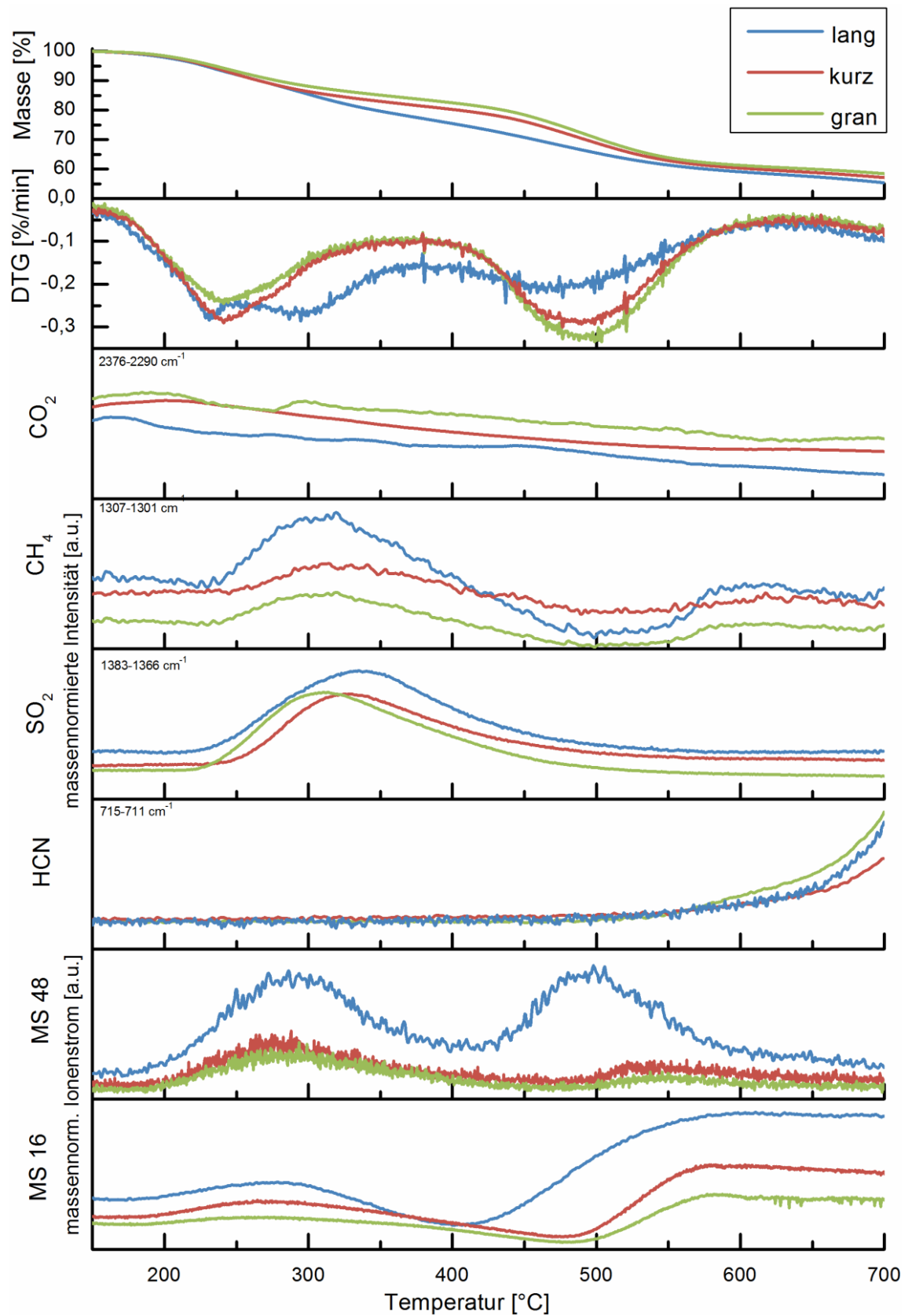


Abbildung 5-10: TGA-Auswertung der drei unterschiedlichen PANI mit ausgewählten FT-IR-Banden und MS-Daten.

Bis 150 °C waren die Massenverluste auf das Ausgasen von Wasser und Reste der zum Waschen der Probe verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen. Daher wird für alle Proben der Verlauf ab 150 °C gezeigt, der auf 100% PANI-Ausgangsmasse gesetzt wurde. Oberhalb von 150 °C beginnt in allen Proben ein Massenverlust, der bei 300 °C etwas abschwächt und dann ab 520 °C wieder zunimmt. Diese Abschwächung der Massenverluste ist für PANI\_lang geringer als für die beiden anderen Proben. Der gesamte Massenverlust ist mit 47,05% für PANI\_lang etwas höher als für die beiden anderen Proben. Für PANI\_kurz beträgt er 44,82% und für PANI\_gran 43,27%. Die gemessenen Massenverluste liegen in Übereinstimmung mit in der Literatur berichteten Werten, wie dies bei den bereits erwähnten Massenverlusten während der Karbonisierung festgestellt wurde (vgl. Kapitelanfang). Die DTG verdeutlicht den Unterschied in den Massenverlusten. Für PANI\_lang wurden im ersten Bereich zwei Minima bei 235 und 298 °C beobachtet, während für PANI\_kurz (244 °C) und PANI\_gran (241 °C) jeweils nur ein Maximum erkennbar ist. Allerdings weisen die DTG-Kurven für diese beiden Proben eine Schulter im Bereich zwischen 250 und 300 °C auf, die auf eine ähnliche Reaktion wie im PANI\_lang hindeutet. Bei ca. 490 °C tritt der zweite große Massenverlust in allen Proben auf, der für PANI\_lang allerdings etwas geringer ist als für die beiden anderen Proben. Oberhalb von 650 °C tritt in allen Proben ein geringer Massenverlust auf.

Die Auswertung der FT-IR-Daten hat ergeben, dass während des kompletten Heizprozesses geringe Mengen an CO<sub>2</sub> austreten. Außerdem konnte für alle Proben ein Intensitätsmaximum für die Absorptionsbanden von CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> und HCN festgestellt werden. Das Intensitätsmaximum der CH<sub>4</sub>-Entwicklung liegt für alle Proben bei ca. 300 °C, das für SO<sub>2</sub> bei 320 °C. Durch den Zeit-/Temperaturunterschied zwischen TGA und FT-IR-Messung kann die CH<sub>4</sub>-Entstehung den Massenverlusten bei 230 °C zugeordnet werden. Die SO<sub>2</sub>-Entstehung findet für alle Proben im Bereich um 290 °C statt, in dem die DTG-Kurve ein zweites Minimum für PANI\_lang und eine Schulter für die beiden anderen PANI zeigt. Durch die Normierung der Intensitätsbanden auf die Einwaage ist zusätzlich zu erkennen, dass die Reaktionsgase von PANI\_lang eine intensivere Absorption bei allen für SO<sub>2</sub> typischen Wellenlängen zeigen.

Die für HCN typischen Adsorptionsbanden zeigen alle einen Anstieg ab 550 °C, dies entspricht dem Beginn der letzten Massenabnahme in der TGA und kennzeichnet somit den Beginn des Stickstoffverlustes und der Zersetzung des stickstoffdotierten Kohlenstoffs.

Bei Betrachtung der Massenströme muss der Verlauf der TIC immer mit berücksichtigt werden, so dass nur der Verlauf bis 400 °C Aussagen über Massenverluste der Proben zulässt. In diesem Bereich sind vor allem die Massen 48 und 16 interessant. Die Masse 48 ist typisch für das Auftreten von SO<sub>2</sub>, Massenfragmente mit der Masse 16 werden gemessen für CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub>. Die Massenstromkurve für 16 zeigt ein breites Maximum zwischen 200 und 400 °C für alle drei Proben. Die Massenstromkurve für 48 hat ein klares Maximum bei 290 °C und ist damit ebenfalls mit dem zweiten Minimum der DTG von PANI\_lang korrelierbar. Durch die Normierung der Ionenströme auf die Probeneinwaage wird



---

deutlich, dass PANI\_lang bei der Zersetzung mehr SO<sub>2</sub> freigibt als die beiden anderen Proben.

Bereits in den FT-IR-Messungen zur Bestimmung der chemischen Identität (Abbildung 5-3) wurde ein höherer Anteil an Schwefelgruppen für PANI\_lang festgestellt. Die Ergebnisse der TGA mit in-situ Gasanalyse (FT-IR und MS) bestätigt diese Beobachtung. Der höhere Anteil an schwefelhaltigen Gruppen kann hier ebenfalls durch Unterschiede, die beim Waschen der Probe auftreten, erklärt werden. Damit kann davon ausgegangen werden, dass bei allen Proben vor und nach der Karbonisierung chemisch identisches Material vorliegt.

Die weiterführenden Untersuchungen der Diplomarbeit zum Karbonisationsverhalten des PANI ergaben, dass mit steigender Karbonisierungstemperatur der graphitische Anteil der Probe zunimmt, dafür aber auch der Stickstoffanteil abnimmt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Heizrate keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der entstehenden Materialien hat, der Stickstoffanteil aber bei längeren Haltezeiten auf Maximaltemperatur abnimmt.

Als weiteres Ergebnis der Diplomarbeit konnte festgehalten werden, dass es, auch bei Verwendung verschiedener Abscheidemethoden, nicht möglich war Platin-Nanopartikel mit einer homogenen Verteilung auf dem karbonisierten PANI abzuscheiden. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Platin-Nanopartikel vor dem Karbonisieren auf dem PANI abgeschieden.

#### **5.4. Karbonisierung von Pt-PANI**

Die Untersuchung des Karbonisierungsverhaltens von Pt-PANI ist ein zentraler Punkt dieser Arbeit. Zum einen konnte gezeigt werden, dass Platin-Nanopartikel auf PANI bei Temperaturen bis zu 1000 °C kaum Partikelwachstum zeigen, wohingegen dies bei Wärmebehandlung von kommerziellen Katalysatoren auf Ruß auftritt. Zum anderen konnten Alterungsexperimente am System mit den kurzen PANI-Fasern zeigen, dass eine höhere Langzeitstabilität besteht. Durch XPS-Messungen wurde eine Katalysator-Träger-Wechselwirkung nachgewiesen. Die Untersuchungen bezüglich des Partikelwachstums und der Langzeitstabilität wurden im Journal of Applied Electrochemistry veröffentlicht [130].

##### **5.4.1. Vergleich des Karbonisierungsverhaltens mit und ohne Platin**

Um die bereits für das Karbonisierungsverhalten des reinen PANI erhaltenen Ergebnisse auf das System Pt-PANI übertragen zu können, wurde zunächst das Karbonisierungsverhalten mit und ohne Platinbeladung mittels TGA verglichen (Abbildung 5-11). Um bei den Massenspektrometriemessungen belastbarere Ergebnisse zu erhalten (vgl. Kapitel 5.3), wurde auf eine FT-IR-Analyse der Reaktionsgase verzichtet, da mit der Entstehung anderer im IR nachweisbarer Gase nicht zu rechnen ist. Hierdurch konnte mit einer Heizrate von 1 °C/min bis zur Endtemperatur (750 °C) gearbeitet werden. Die Verstopfung der Kapillare des MS-Systems konnte verringert, und damit die Auswertung der MS-Daten erleichtert

werden. Die gemessenen Massenströme stimmen mit den Vergleichsmessungen der unterschiedlichen PANI überein, was die Annahme, dass keine weiteren IR-aktiven Gasspezies entstehen, unterstützt. Die Zuordnung der einzelnen Massenfragmente zu den einzelnen Zerfallsprodukten erfolgte analog der bereits zuvor beschriebenen Vorgehensweise.

Aufgrund der Platinbeladung wird bei Pt-PANI ein geringerer Massenverlust als bei dem nichtbeladenen PANI erwartet. Daher wurde die für Pt-PANI durchgeführte Messung um das in der Probe enthaltene Platin korrigiert. Dazu wurde die Annahme getroffen, dass sich die Masse des Platins während des durchgeführten Heizprozesses nicht ändert. Zur Korrektur wurde das Pt-PANI in einer zusätzlichen Messung unter synthetischer Luft auf 1000 °C geheizt, um den Kohlenstoffanteil zu verbrennen. Dabei tritt zwischen ca. 300 und 480 °C ein Massenverlust von 85,67% auf, anschließend bleibt die Masse konstant. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Platinbeladung der gemessenen Probe vor dem Karbonisieren bei 14,33% liegt. Mit Kenntnis der Einwaage bei den Karbonisierungsexperimenten unter Stickstoffatmosphäre kann die TGA-Kurve auf den Wert des reinen PANI-Anteils korrigiert werden.

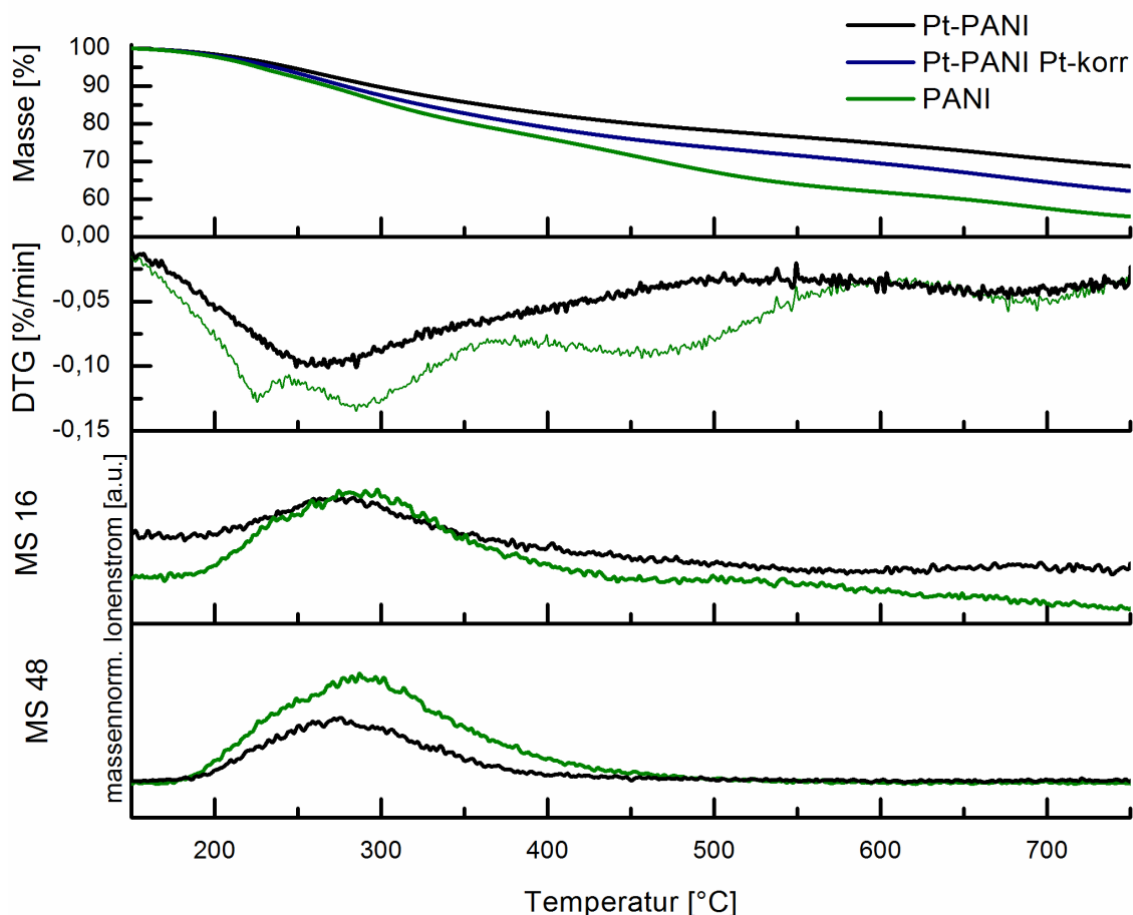


Abbildung 5-11: Vergleich des Karbonisierungsverhaltens von PANI mit und ohne Platin beladen.

Die Massenkurve und die DTG für das reine PANI\_lang zeigten den gleichen Verlauf wie bereits in Abbildung 5-10. Wie erwartet, zeigt das Pt-PANI im Vergleich einen geringeren Massenverlust als reines PANI, allerdings ist der Massenverlust auch nach der Korrektur um den Platinanteil geringer. Für reines PANI wurde ein Massenverlust von 44,60% bestimmt, während Pt-PANI nach der Korrektur um den Platinanteil einen Massenverlust von 37,84% aufweist. Die DTG zeigt, in Übereinstimmung mit der Kurve des Massenstroms  $m/z = 16$ , ein früheres Einsetzen des Verlustes an  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  für die reine PANI-Probe. Zusätzlich wird ein höherer Anteil an Schwefelgruppen ( $m/z = 48$ ) während des Karbonisationsprozesses nachgewiesen.

Zur Platinabscheidung wird das PANI erneut in Wasser dispergiert und anschließend nochmals mehrfach gewaschen. Bei diesem Vorgehen werden weitere Reste der Schwefelsäure, in der das PANI synthetisiert wurde, ausgewaschen. Allerdings kann der um 6,76% niedrigere Massenverlust nicht komplett durch diese zusätzlichen Waschschrte erklärt werden. Eine mögliche Erklärung für den geringeren Massenverlust kann ein Wiederabscheiden von Zersetzungsgasen auf den Platin-Nanopartikeln sein. Erste HRTEM-Aufnahmen der Probe Pt-PANI\_lang\_750 (Abbildung 5-12) unterstützen diese These, allerdings konnte noch kein abschließender Beweis dafür erbracht werden.

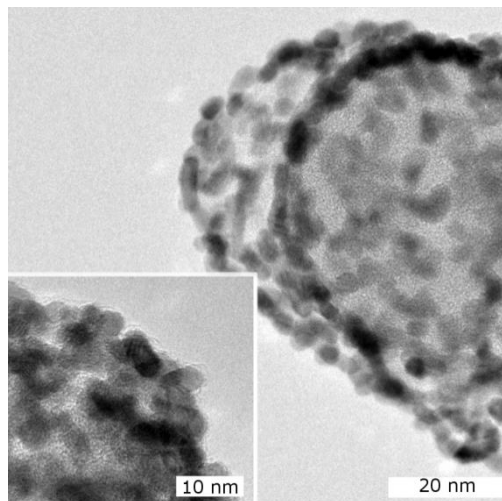


Abbildung 5-12: HRTEM-Aufnahmen von Pt-PANI\_lang\_750.

#### 5.4.2. Partikelwachstum während der Wärmebehandlung

Da PANI bei Wärmebehandlungen zwischen 700 und 1000 °C einen Masseverlust von ca. 50% aufweist, wurden die PANI-Proben vor der Karbonisierung mit 10% Platin beladen, so dass die erhaltenen Katalysatoren eine Edelmetallbeladung von ca. 20% aufweisen. Kommerzielle Katalysatoren (Pt auf Kohlenstoff) zeigen keinen Massenverlust während der gleichen Wärmebehandlung, daher wurden sowohl ein mit 10% beladener als auch ein mit 20% beladener kommerzieller Katalysator untersucht. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde vorwiegend Röntgenbeugung mit anschließender Rietveldverfeinerung verwendet, einzelne Proben wurden genauer im TEM untersucht. Im Rahmen der Diplomarbeit von

Anja Habereder wurde die Partikelgröße der Platin-Nanopartikel auf kurzen PANI-Fasern bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (Tabelle 5-5). Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass bei Temperaturbehandlungen bis 1000 °C eine durchschnittliche Partikelgröße von 3,1 nm erhalten wurde. Aus Literaturdaten für Platin auf Kohlenstoff wurde mit einem stärkeren Partikelwachstum gerechnet. Bereits bei Temperaturbehandlungen von 700 °C ermittelten Han et al. Partikelgrößen von mehr als 10 nm für Platin auf Kohlenstoffträgern.

Tabelle 5-5: Platinpartikelgröße auf kurzen PANI-Fasern bei verschiedenen Temperaturen.

Maximale Temperatur [°C]	RT	800	1000
Partikelgröße (XRD) [nm]	1,8	2,9	3,1

Die weiteren Untersuchungen wurden bei einer Maximaltemperatur von 750 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist noch ein vergleichsweise hoher Anteil an Stickstoff in den Proben enthalten und es sind bereits erste Ansätze einer Erhöhung der Kristallinität des Trägermaterials zu beobachten.

Die Partikelgrößen der Platin-Nanopartikel vor und nach der Wärmebehandlung bei 750 °C sind in Tabelle 5-6 für kommerzielle Katalysatoren und kurze PANI-Fasern zusammengestellt.

Vor der Wärmebehandlung ist der durchschnittliche Platinpartikeldurchmesser aller Proben kleiner 2 nm. Nach der Wärmebehandlung sind die Partikeldurchmesser bei allen Proben gewachsen. Die Nanopartikel auf dem PANI zeigen mit  $2,6 \pm 0,2$  nm den kleinsten Partikeldurchmesser nach der Wärmebehandlung. Für die Probe Pt20%-C\_750 konnte unter Verwendung von nur einer Platinphase keine ausreichend gute Anpassung erzeugt werden. Da kein Hinweis auf eine Fremdphase vorhanden war, wurden die einzelnen Reflexe nochmals genauer betrachtet. Dabei fiel die Reflexform mit einem breiten Fuß und einer scharfen Spitze auf, welche für Nanopartikel ungewöhnlich ist. Eine mögliche Ursache dieser Beobachtung ist, dass zwei Platinphasen mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmessern in der Probe vorhanden sind. Durch Einfügen einer zweiten Platinphase in das Modell wurde der Fit verbessert (vgl. Abbildung 5-13). Mit dem verwendeten Programm ist es möglich, für beide Platinphasen unabhängig voneinander die Partikelgröße nach Gleichung (4-1) zu bestimmen. Für die erste Platinphase wurde hierbei eine durchschnittliche Partikelgröße von 2,3 nm bestimmt, für die zweite wurden 16,8 nm ermittelt. Bei allen anderen Proben lieferte die Rietveldverfeinerung mit nur einer Platinphase gute Anpassungsübereinstimmungen.

Tabelle 5-6: Platin-Partikelgröße vor und nach dem Heizexperiment auf PANI\_kurz und kommerziellen Kohlenstoffträgern.

Probe	Pt-PANI	Pt-PANI_750	Pt10%-C	Pt10%-C_750	Pt20%-C	Pt20%-C_750
Partikelgröße (XRD) [nm]	$1,5 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$ $16,8 \pm 0,5$



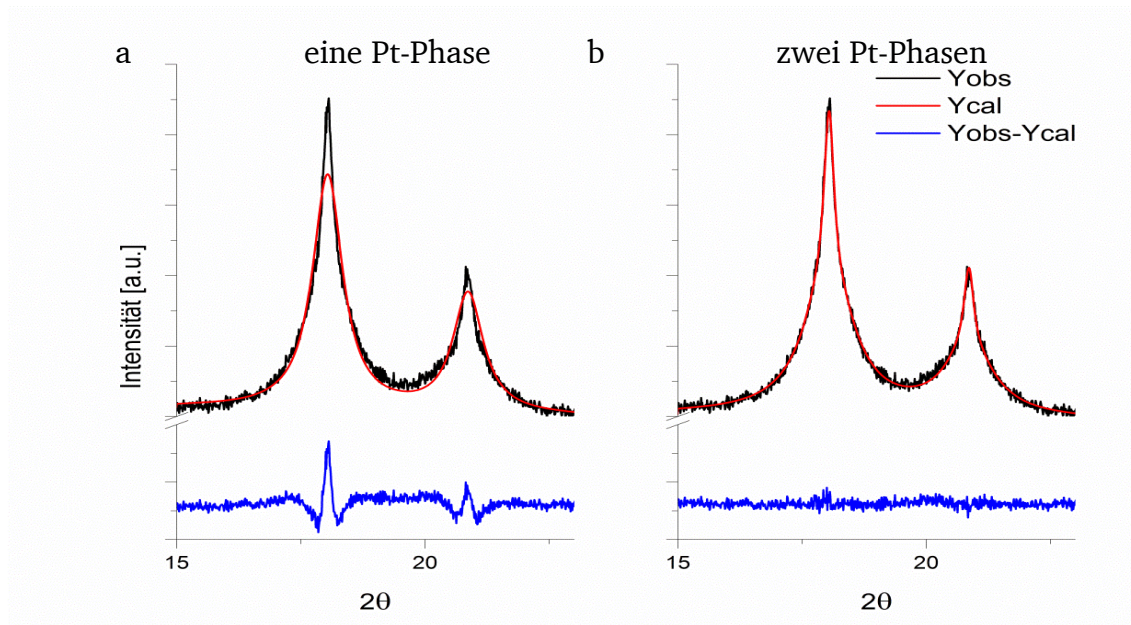


Abbildung 5-13: Vergrößerter (111) und (200) XRD-Reflex. (a) Fit mit einer Pt-Phase, (b) Fit mit zwei Pt-Phasen. schwarz: Messdaten, rot: Fit, blau Differenzplot. Bei Verwendung von zwei Platinphasen ist ein guter Fit möglich; wurde nur eine verwendet nicht.

Um die These, dass zwei Platinphasen mit verschiedenen Partikeldurchmessern in der Probe vorhanden sind zu unterstützen, wurden zusätzlich TEM-Aufnahmen von Pt20%-C\_750 angefertigt (Abbildung 5-14). In der Übersichtsaufnahme (a) ist ein großer schwarzer Bereich sichtbar, der bei höherer Vergrößerung (b) als Agglomerat von verschiedenen Partikeln erkennbar ist. Erst bei noch höheren Vergrößerungen (c) werden auch die kleinen Nanopartikel ( $\sim 2,5$  nm) sichtbar.

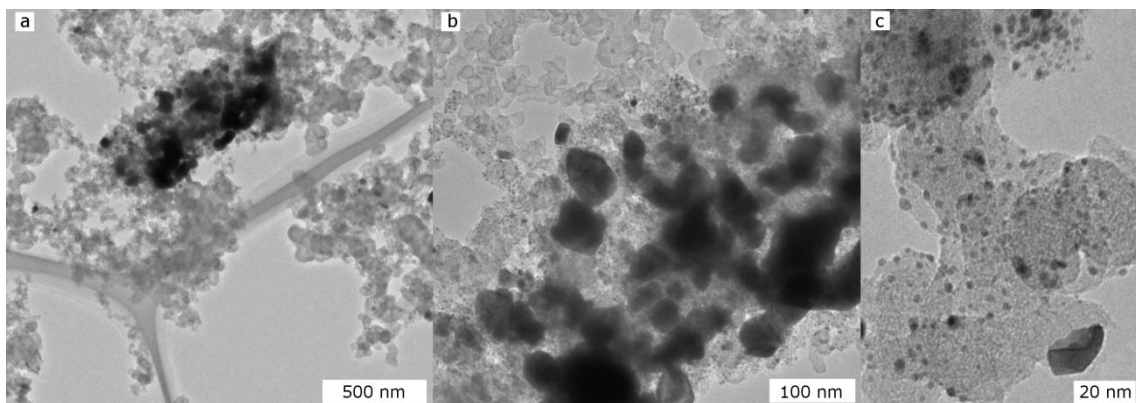


Abbildung 5-14 (a-c): Pt20%\_C nach der Wärmebehandlung bei 750 °C. In der Probe sind sowohl kleine ( $\sim 2,5$  nm) als auch große ( $> 10$  nm) Nanopartikel zu finden.

Da die Platinbeladung zu Beginn der Wärmebehandlung Einfluss auf das Partikelwachstum hat, wurde ebenfalls ein Katalysator mit 10% Platin auf Ruß untersucht. Wie aus Tabelle 5-6 ersichtlich ist, zeigte auch dieser Katalysator ein stärkeres Partikelwachstum als die auf dem PANI abgeschiedenen Nanopartikel.

Nachdem diese Beobachtungen gezeigt haben, dass Platin während der Wärmebehandlung auf PANI ein geringeres Wachstum aufweist als auf vergleichbaren kommerziellen rußgeträgerten Katalysatoren, wurde die elektrochemische Alterungsbeständigkeit der Materialien überprüft.

### 5.4.3. Alterungsexperimente

Die Ergebnisse der Alterungstests sind in Abbildung 5-15 zusammengestellt, die Pfeile stehen für zunehmende Zyklenzahlen. Der kommerzielle Katalysator zeigt das typische Verhalten, das vielfach in der Literatur beschrieben wird.

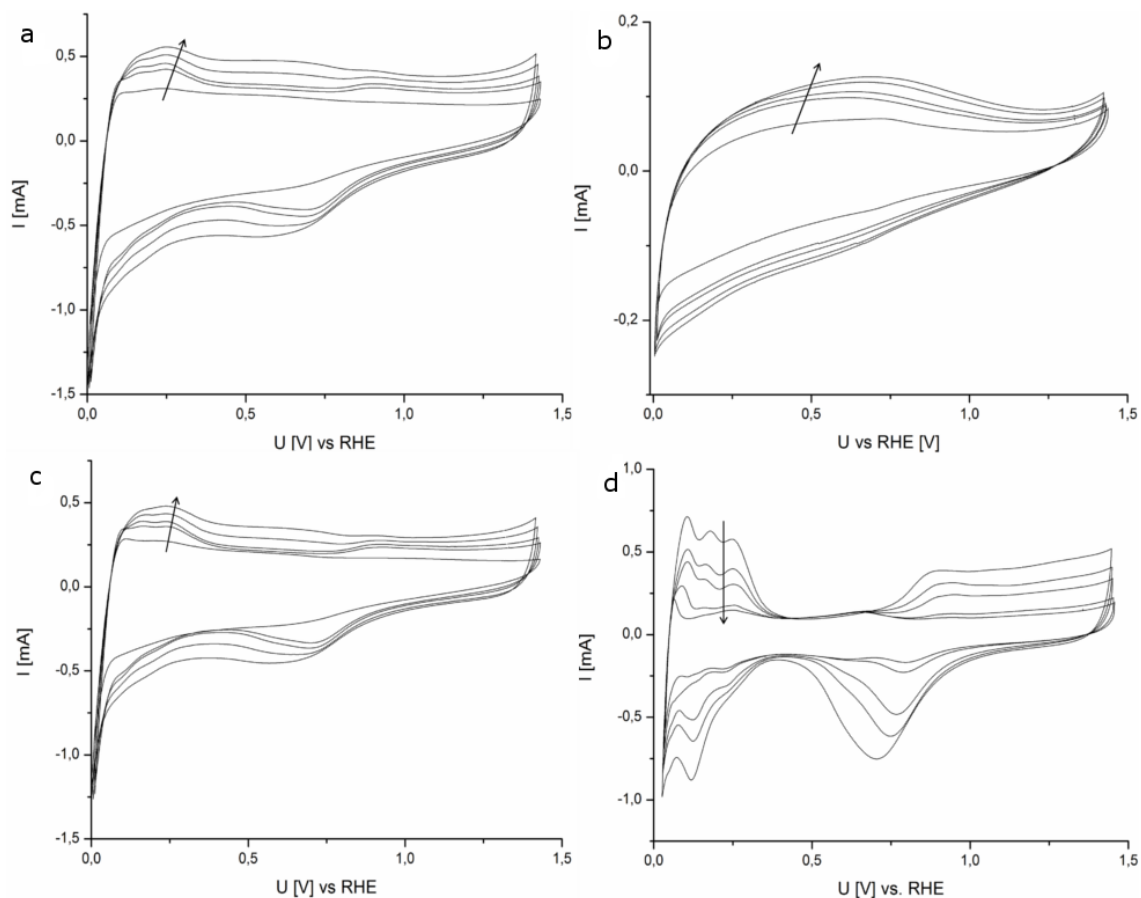


Abbildung 5-15: ZV-Alterung in 0,1 M  $\text{HClO}_4$  für (a) Pt-PANI\_750, (b) PANI\_750, (c) Differenz von a und b, (d) Pt-C. Der 500., 1000., 3000. und 5000. Zyklus ist jeweils dargestellt. Die Pfeile deuten steigende Zyklenzahl an.

Zu Beginn des Alterungsexperiments ist eine große elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. electrochemical active surface area, ECSA) vorhanden, diese wird im Wasserstoff-Adsorptions- und Desorptionspeak sichtbar. Die drei Maxima stehen für die Reaktion die auf den Oberflächen mit niedrigen Miller-Indizes stattfindet. Furuya und Koide konnten zeigen, dass das erste Maximum einer Desorption auf den [110]-Flächen, das zweite Maximum einer Desorption auf den [100]-Flächen und das dritte Maximum einer Desorption auf den [111]-Flächen entspricht [131]. Mit zunehmender Zyklenzahl tritt eine

deutliche Alterung des Katalysators auf, die durch eine Abnahme der Fläche unter dem Wasserstoff-Absorptions- und -Desorptionspeak erkennbar wird.

Das Alterungsverhalten auf karbonisiertem PANI dagegen zeigt deutliche Unterschiede zu denen des Standardkatalysators (Abbildung 5-16 a). Mit jedem Messzyklus steigt der gemessene Strom, was mit einem Anstieg der ECSA gleichzusetzen ist. Gleichzeitig steigt auch die elektrochemische Doppelschicht, weshalb die ECSA nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die Zunahme der Doppelschichtkapazität mit steigender Zyklenzahl ist ebenfalls für das ohne Platin karbonisierte PANI zu beobachten (Abbildung 5-16 b). Diese Zunahme kann der Bildung von elektrochemisch aktiven Redoxpaaren an der Oberfläche des PANI zugeschrieben werden. Hierbei ist vor allem das bei 600 mV auftretende Chinon- und Hydrochinon-Paar zu nennen [132].

Um die ECSA des Pt-PANI\_750 dennoch bestimmen zu können, wurde versucht die durch die zusätzlich auftretenden Redoxpaare entstandenen Ströme durch Subtraktion der Messungen von mit und ohne Platin beladenem, karbonisiertem PANI aus der Messung zu entfernen (Abbildung 5-16 c). Auch in dieser Darstellung der Messung ist immer noch eine Zunahme der elektrochemischen Doppelschicht mit zunehmender Zyklenzahl erkennbar. Offensichtlich beeinflusst Platin die Reaktion dieser Redoxpaare, so dass die Subtraktion nicht zu einer eindeutigen Darstellung der ECSA führt. Obwohl die klare Auswertung der ECSA nicht möglich ist, zeigt die hier dargestellte Messung deutlich, dass das Pt-PANI\_750 mit steigender Zyklenzahl eine Zunahme des Stromes und damit der katalytischen Aktivität aufweist. Im Gegensatz dazu nimmt der am kommerziellen Standardkatalysator gemessene Strom mit steigender Zyklenzahl ab.

Um den Einfluss dieser Alterungsexperimente auf den Katalysator beschreiben zu können, wurden die Proben nach der Alterung im TEM untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5-21 zusammengestellt.

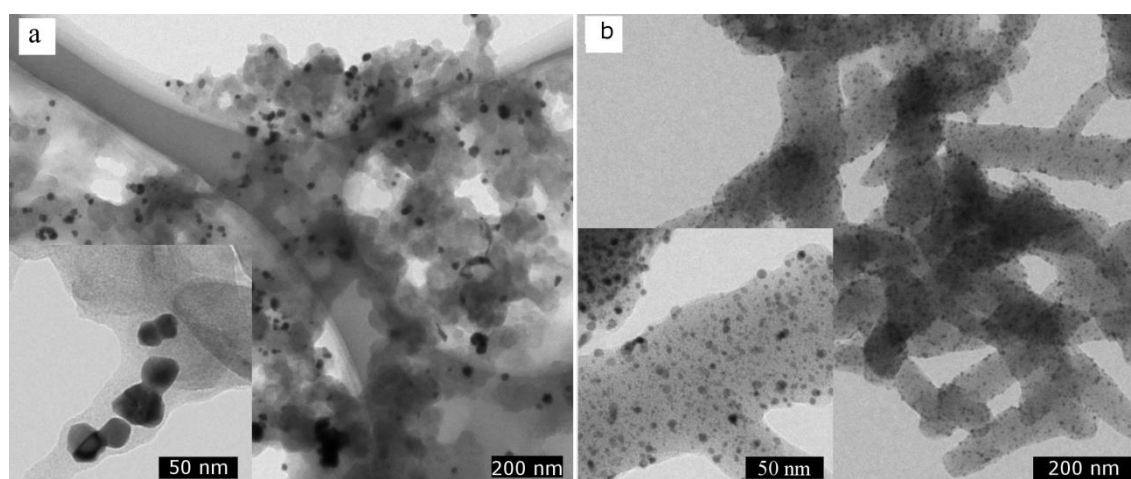


Abbildung 5-16: TEM-Untersuchungen nach den Alterungsexperimenten. (a) Pt-C; (b) Pt-PANI\_750.

Sowohl die TEM-Untersuchungen, wie auch die Untersuchungen für die Wärmebehandlung, zeigen ein deutlich stärkeres Platin-Partikelwachstum im Standardkatalysator



Pt20%-C als auf dem karbonisierten PANI (Pt-PANI\_750). Bereits aus der Übersichtsaufnahme von Pt20%-C wird deutlich, dass die Platinpartikel gewachsen sind. Bei der statistischen Auswertung mehrerer Bilder wurde eine mittlere Partikelgröße von  $15,6 \pm 7,1$  nm festgestellt. Der kleinste gemessene Durchmesser betrug 1,7 nm, der größte 38,4 nm. Verglichen mit den aus den Röntgenmessungen bestimmten Partikelgrößen vor der Alterung ( $1,9 \pm 0,3$  nm) bedeutet dies eine Zunahme der Partikelgröße um mehr als 300%. Um die große Spannweite der Größenverteilung der Platinpartikel erfassen zu können, musste die Auswertung an mehreren Bildern mit verschiedener Vergrößerung durchgeführt werden. Bei allen Bildern war der Anteil an Nanopartikel kleiner als 3 nm sehr gering.

Auch die Auswertung von Pt-PANI\_750 zeigte eine Zunahme der Partikelgröße, diese war aber deutlich geringer. Bereits aus Abbildung 5-16 b wird deutlich, dass auch nach der Alterung vorwiegend kleine, homogenverteilte Nanopartikel auf dem Trägermaterial vorhanden sind. Der mittlere Partikeldurchmesser der Auswertung ergab  $3,3 \pm 2,5$  nm und ist damit deutlich kleiner als bei der Referenzprobe nach den gleichen Alterungsbedingungen. Der kleinste gemessene Durchmesser beträgt 0,9 nm, der größte 22,1 nm. Gegenüber der Größenbestimmung mittels Röntgenbeugung vor der Alterung liegt hier eine Vergrößerung von knapp 30% vor. Diese bisher rein empirische Beobachtung des Partikelwachstums während der Wärmebehandlung und der Alterungsexperimente legt eine Wechselwirkung zwischen dem Trägermaterial und dem Platin nahe, die eine bessere Bindung der Platin-Nanopartikel sowohl bei der Wärmebehandlung als auch bei der elektrochemischen Alterung erzeugt. Die Wechselwirkung wurde mittels XPS-Messungen genauer untersucht.

#### **5.4.4. Weitergehende strukturelle Untersuchungen**

Für die weitergehenden strukturellen Untersuchungen wurden XPS-Untersuchungen an PANI\_lang\_750 und Pt-PANI\_lang\_750 mit langen Messzeiten (2 Stunden pro Detailspektrum) durchgeführt. Als Vergleich wurde Pt-C (alfa aesar, 20% Pt auf C) unter Standardbedingungen gemessen. Die längeren Messzeiten ergeben ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, wodurch eine eindeutigere Peak-Anpassung möglich ist. Allerdings muss sichergestellt werden, dass sich die Proben während der Messung nicht durch den Röntgenstrahl verändern. Hierzu wird ein Übersichtsspektrum vor und nach den Detailmessungen aufgenommen (Abbildung 5-17).

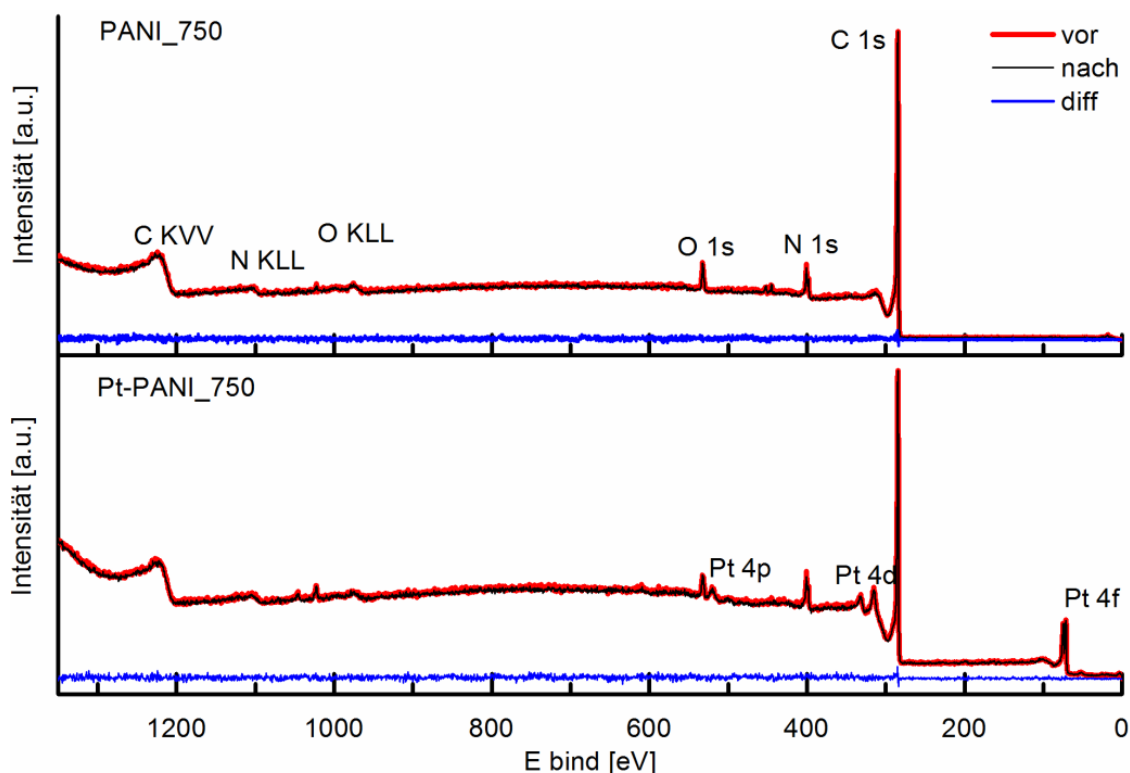


Abbildung 5-17: XPS-Übersichtsspektrum von PANI\_750 und Pt-PANI\_750 vor und nach der Messung der langen Detailspektren. Zusätzlich ist in blau die Differenz der beiden Spektren dargestellt.

Um Unterschiede in den Spektren vor und nach der Messung besser erkennen zu können, wurde ein Differenzspektrum erstellt. Dieses ist eine nahezu gerade Linie mit Werten nahe Null. Daraus kann geschlossen werden, dass die Proben sich während der Messung nicht ändern. Die in den Spektren auftretenden Peaks konnten mit dem Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [133] zugeordnet werden. In allen Spektren tritt der C 1s Peak bei 285 eV, der N 1s Peak bei 398 eV und der O 1s Peak bei 531 eV auf. Da dies die Hauptbestandteile der Proben sind, treten für diese Elemente zusätzlich breite Auger-Peaks auf (C KVV bei 1223 eV, N KLL bei 1107 eV und O KLL bei 1023 eV). Außerdem treten schwache Peaks bei 445 und 452 eV auf. Diese werden von Indium hervorgerufen, das als Bestandteil von ITO im leitfähigen Substrat enthalten ist.

In der mit Platin beladenen Probe können zudem die Peaks für Pt 4f bei 71 und 74 eV, Pt 5s bei 103 eV, Pt 3d bei 315 und 332 eV und Pt 4p<sub>3/2</sub> bei 520 eV identifiziert werden. In keiner der untersuchten Proben konnte ein Schwefelsignal entdeckt werden. Das intensivste vom Schwefel verursachte Signal ist der S 2p Peak bei 165 eV.

Nach Gleichung (4-3) kann aus den Integralen der einzelnen Peaks die elementare Zusammensetzung der Proben in Massenprozent berechnet werden. Diese sind in Tabelle 5-7 zusammen mit den verwendeten Empfindlichkeitsfaktoren (S) [134], [135] zusammengestellt.

Tabelle 5-7: Aus dem XPS-Übersichtsscan bestimmte massenprozentuale Zusammensetzung der Proben.

	Elementargehalt [Gew.%]			
	C	N	O	Pt
S	1,0	1,8	2,93	15,45
PANI_750	84,8	9,9	5,3	X
Pt-PANI_750	65,1	7,3	3,6	24,0

Die aus den XPS-Daten bestimmte chemische Zusammensetzung weicht geringfügig von denen der Elementaranalyse (vgl. Tabelle 5-4) ab. Mittels XPS wurde ein geringerer Sauerstoffgehalt und ein geringfügig höherer Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt ermittelt. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass sich die Oberflächenzusammensetzung von der des Bulkmaterials geringfügig unterscheidet. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass in der Elementaranalyse an den Proben anhaftendes Wasser mitgemessen wurde. Durch das Ultrahochvakuum ( $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  Pa) in der XPS verdampft dieses Wasser vor der Messung und der gemessene Sauerstoff entspricht der Probe.

Der Platin-Anteil in der Probe liegt mit 24,0% um 4% höher als dies durch die Einwaage vorhergesehen war. Da das Platin an der Oberfläche der Probe sitzt, kann eine leichte Überbestimmung möglich sein. Eine weitere Ursache kann in der Trockenmassenbestimmung des PANI liegen. War dieses nicht ganz homogen können Fehler auftreten, so dass weniger PANI als angezielt eingewogen wurde. Das Verhältnis von C:N:O ist in beiden Proben annähernd gleich.

Zur Untersuchung einer Wechselwirkung zwischen dem Platin und dem Stickstoff wurden die N 1s- und die Pt 4f-Kanten nochmals genauer gefittet. Um Verschiebungen in der Pt 4f-Kante identifizieren zu können, wurde zusätzlich ein kommerzielles Pt-C gemessen. (Abbildung 5-18). Für Stickstoff wurden dabei vier Peaks bei 398,3 eV, 399,2 eV 400,7 eV und 403,8 eV verwendet. Diese entsprechen jeweils den Beiträgen von pyridinischen- oder Amino-Gruppen, pyrrolischen Gruppen oder Amiden, vierfach-gebundenem Stickstoff und höher gebundenem Stickstoff [97],[136]. Für Platin wurden drei Peaks mit Maxima bei 71,2 eV, 72,3 eV und 74,4 eV verwendet. Diese entsprechen dem metallischen Platin ( $\text{Pt}^0$ ), zweiwertigem Platin ( $\text{Pt}^{2+}$ ) und höher oxidiertem Platin [137], [138]. Die Peakmaxima sind nochmals zusammen mit ihrem Flächenanteil am Gesamtpeak in Tabelle 5-8 zusammen-gefasst. Beim Vergleich von verschiedenen Spezies eines Elements kann der Flächenanteil am Gesamtpeak gleich dem Anteil der Spezies gesetzt werden, da für alle Spezies der gleiche Gewichtungsfaktor anzuwenden ist.

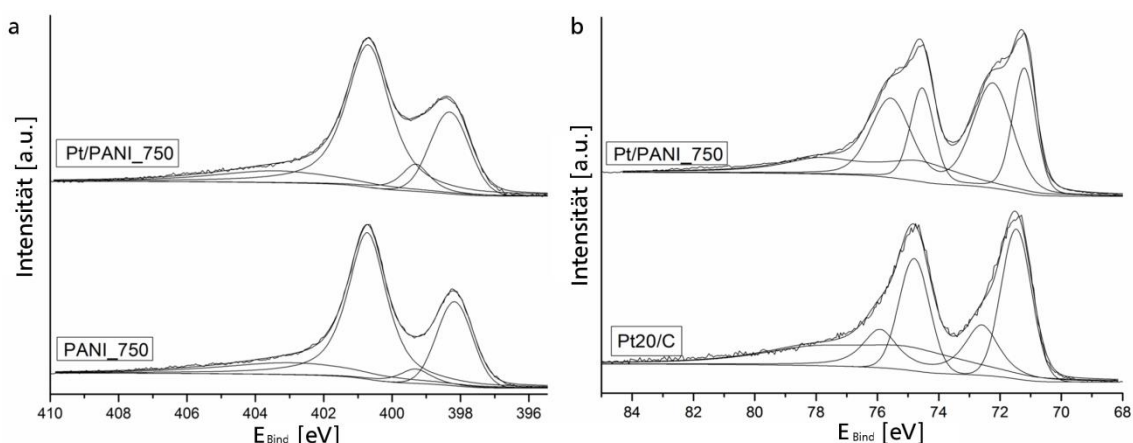


Abbildung 5-18: XPS-Spektren von (a) N 1s-Kante von Pt-PANI\_750 und PANI\_750. (b) Pt 4f-Kante von Pt-PANI\_750 und Pt-C.

Im Pt 4f-Spektrum von Pt-PANI\_750 ist auf den ersten Blick eine Schulter bei 92 eV zu sehen, die im Spektrum von Pt-C nicht auftritt (Abbildung 5-18 b). Daraus ist ein höherer Anteil an  $\text{Pt}^{2+}$  in der Probe abzuleiten. Wie es aus Tabelle 5-8 ersichtlich ist, hat sich das Verhältnis von  $\text{Pt}^0$  zu  $\text{Pt}^{2+}$  nahezu umgekehrt. Der Anteil an höher oxidierten Spezies ist nahezu konstant geblieben. Diese Verschiebung erfolgt, wenn das Platin Elektronen an das Trägermaterial abgibt.

Tabelle 5-8: Maxima der Einzelspezies, prozentualer Flächenanteil am Gesamtpeak und Anteil der Spezies an der Gesamtprobe.

	Maximum [eV]	PANI_750		Pt-PANI_750		Pt-C	
		[%Spezies]	n [%Probe]	[%Spezies]	n [%Probe]	[%Spezies]	n [%Probe]
N 1s	398,3 <sup>1</sup>	22,1	1,94	19,5	1,62	n.b.	n.b.
	399,2 <sup>2</sup>	4,2	0,37	7,8	0,65	n.b.	n.b.
	400,7 <sup>3</sup>	56,0	4,93	56,1	4,66	n.b.	n.b.
	403,8 <sup>4</sup>	17,1	1,50	16,6	1,38	n.b.	n.b.
Pt 4f	71,2 <sup>5</sup>	n.b.	n.b.	32,4	0,65	43,8	0,79
	72,3 <sup>6</sup>	n.b.	n.b.	43,4	0,87	33,0	0,59
	74,4 <sup>7</sup>	n.b.	n.b.	24,2	0,48	23,2	0,42

Stickstoffgruppen: 1 pyridinisch, 2 pyrrolisch, 3 quartär, 4 höher oxidiert

Platingruppen: 5  $\text{Pt}^0$ , 6  $\text{Pt}^{2+}$ , 7 höher oxidiert

n ( $\text{N}_{\text{PANI}_750}$ ) = 8,7%; n ( $\text{N}_{\text{Pt-PANI}_750}$ ) = 8,2%  
n ( $\text{Pt}_{\text{Pt-PANI}_750}$ ) = 2%; n ( $\text{Pt}_{\text{Pt-C}}$ ) = 1,8%

In den N 1s-Spektren ist eine noch deutlichere Verschiebung sichtbar (Abbildung 5-18). Der Hauptteil des Stickstoffs liegt quartär gebunden oder in höheren Oxidationsstufen vor. Der Anteil dieser beiden Spezies ist unabhängig von der Platinbeladung. Die mit Platin beladene Probe zeigt nach der Karbonisierung fast doppelt so viel pyrrolisch-gebundenen Stickstoff

wie die ohne Platin karbonisierte Probe. Dementsprechend sinkt der Anteil an pyridinisch-gebundenem Stickstoff.

Wird mit Gleichung (4-2) der Stoffanteil  $n$  an Stickstoff bzw. Platin in der Gesamtprobe berechnet und mit dem Anteil an einzelnen Spezies multipliziert, so ergibt sich der Anteil der Spezies in der Probe. Durch eine einfache Differenzbildung wird ersichtlich, dass der Anteil an pyrrolischen Stickstoffgruppen in der mit Platin beladenen Probe (Pt-PANI\_750) um 0,28% höher ist als in der ohne Platin karbonisierten Probe. Gleichzeitig ist in dieser Probe der Anteil an  $\text{Pt}^{2+}$  um 0,28% höher als in Pt-C. Daraus ergibt sich der Schluss, dass sich während des Karbonisierens je ein Platinatom unter Abgabe eines Elektrons an eine pyrrolische Stickstoffgruppe anlagert.

#### 5.4.5. Karbonisiertes Pt-PANI als Brennstoffzellen-Katalysator

Nachdem die Wechselwirkung zwischen Platin und dem Träger während des Karbonisierens hinreichend verstanden wurde, wurden die drei unterschiedlichen PANI mit Platin beladen und karbonisiert. Anschließend wurde die Größe der Platin-Nanopartikel mittels XRD und TEM und die Oberfläche des Katalysators mittels BET (Tabelle 5-9) bestimmt.

Tabelle 5-9: Partikelgröße der Platin-Nanopartikel und BET-Oberfläche der karbonisierten PANI.

	$d_{\text{XRD}}$ [nm]	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	BET [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]
lang	2,8	$2,4 \pm 1,2$	78,7
kurz	2,6	$1,9 \pm 0,8$	98,0
granular	3,0	$2,8 \pm 1,0$	111,9

Ebenso wie auf dem nicht karbonisierten PANI ist die Größe der Platin-Nanopartikel auf den drei unterschiedlichen Materialien annähernd gleich und im Bereich der ideal für den Einsatz als Kathodenmaterial ist [139]. Der einzige feststellbare Unterschied in den Materialien ist wie bei Pt-PANI die unterschiedliche Oberfläche, die aufgrund der verschiedenen Morphologie auftritt (vgl. Kap. 5.1 und 5.2). Für geträgerte Katalysatoren wird im Allgemeinen eine hohe Oberfläche des Trägermaterials gefordert [48]; je höher die Oberfläche, desto besser die spätere Performance in der Zelle. Daher ist davon auszugehen, dass die Elektroden aus dem granularen Material später die beste Brennstoffzellenleistung zeigen werden.

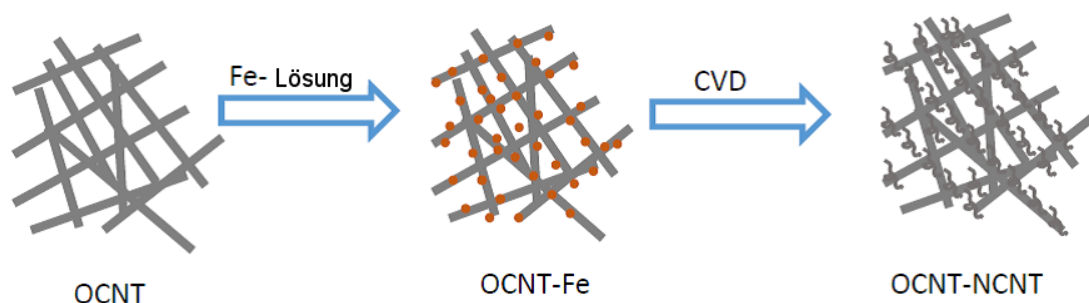
## 5.5. Kohlenstoffnanoröhren

Die Mehrschichtelektroden (vgl. Kap. 4.4) wurden aus mit Platin beladenem PANI und CNT hergestellt. Vorteil der Kohlenstoffnanoröhren ist, dass sie eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe spezifische Oberfläche besitzen. Hierdurch verbessern sie die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode. Aufgrund des hohen Graphitisierungsgrades der Kohlenstoffnanoröhren ist die Platinabscheidung auf diesen Systemen nicht trivial [116], [140] und Gegenstand eigener Forschungsarbeiten. Dennoch wurden auch für diese Arbeit die CNT mit Platin beladen.

Vom Projektpartner wurden hierzu verschiedene Arten von CNT hergestellt. In dieser Arbeit wurden OCNT (original CNT) und SCNT (secondary CNT) verwendet. Mit diesen ist es möglich deutliche Strukturunterschiede zu erhalten. Vor Darstellung der Ergebnisse der Platinbeladung werden daher die Ergebnisse der Herstellung der CNT mit Schwerpunkt auf den SCNT besprochen.

### 5.5.1. Herstellung und Charakterisierung von SCNT

Beim zweiten CVD-Prozess zur Herstellung der SCNT wurde eine Gewichtszunahme um 41% erzielt. Das Vorgehen ist in Schema 5-1 verdeutlicht; in der letzten Grafik sind die kleinen SCNT auf den OCNT dargestellt.



Schema 5-1: Vorgehen zur Herstellung von SCNT [Pei Wang; persönliche Korrespondenz].

Erste ZV-Messungen ergaben über den gesamten Messbereich einen höheren Strom für die SCNT gegenüber den OCNT (Abbildung 5-19). Die Zunahme des Stroms bei den SCNT gegenüber den OCNT ist ein erstes Indiz für eine Vergrößerung der Oberfläche während des zweiten CVD-Prozesses. Um dies zu überprüfen wurden TEM-Aufnahmen beider Proben angefertigt (Abbildung 5-20).



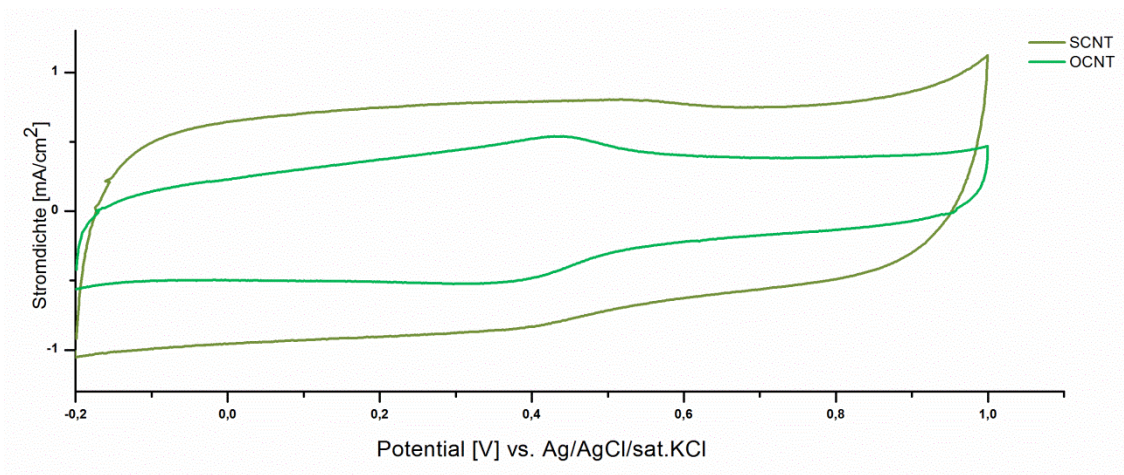


Abbildung 5-19: ZV-Messungen der OCNT und der SCNT. Die SCNT zeigen eine größere elektrochemische Doppelschicht [Pei Wang; persönliche Korrespondenz].

Vor dem zweiten CVD-Prozess liegen lange Fasern mit glatter Oberfläche vor (vgl. Abbildung 5-20 a), diese sind nach dem zweiten CVD-Prozess von kleinen gekräuselten Fasern umgeben (Abbildung 5-20 b und Schema 5-1). Auch dies zeigt deutlich eine Zunahme der Oberfläche in der Probe an. Da die OCNT sehr lang sind und die SCNT sich stark agglomerieren, war eine Bestimmung der Länge der einzelnen Fasern nicht möglich. Für eine Bestimmung der Probenoberfläche mittels BET lag nicht genügend Probenmaterial vor.

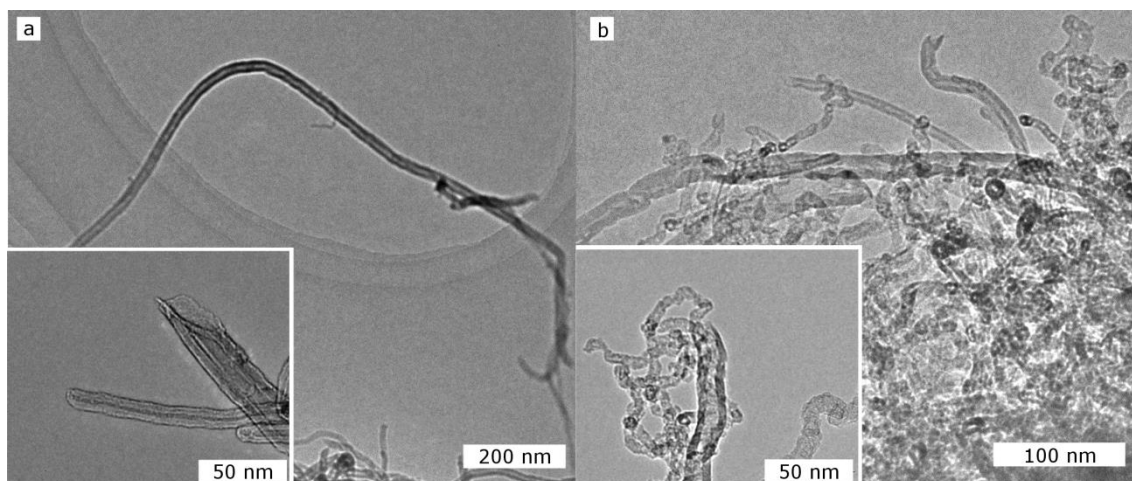


Abbildung 5-20: (a) OCNT vor einem zweiten CVD-Prozess. (b) SCNT nach dem CVD-Prozess.

### 5.5.2. Platinbeladung der CNT

Nach der wie in Kap. 4.2 beschriebenen Platinbeladung wurde die Partikelgröße mittels Röntgenbeugung bestimmt. Dabei ergab sich eine Platinpartikelgröße von 3,2 nm auf den SCNT und 4,5 nm auf den OCNT. Zusätzlich zu den typischen Platinreflexen war bei beiden Proben ein breiter Reflex bei kleinen Winkeln zu erkennen, der als Graphit (002)-Reflex identifiziert wurde.



Als kommerzielle CNT wurde ein elicarb<sup>®</sup> wetcake von Thomas Swan Inc. genutzt, die sich in einer vorangegangenen Doktorarbeit als einfach in der Handhabung herausgestellt hatten [114]. Um später in der Brennstoffzelle den Morphologieeinfluss des PANI bestimmen zu können, wurden 400 mg Pt-CNT in einer einzigen Synthese hergestellt. So konnte sichergestellt werden, dass in allen drei Elektroden auf den CNT die gleiche Platinverteilung vorlag und kein Leistungsunterschied aufgrund verschiedener Eigenschaften der Pt-CNT hervorgerufen wurde. Nachteil dieses Vorgehens war, dass die verwendete Platinsynthese für kleine Mengen optimiert war, weswegen keine ideale Platinabscheidung erfolgte (siehe Abbildung 5-21).

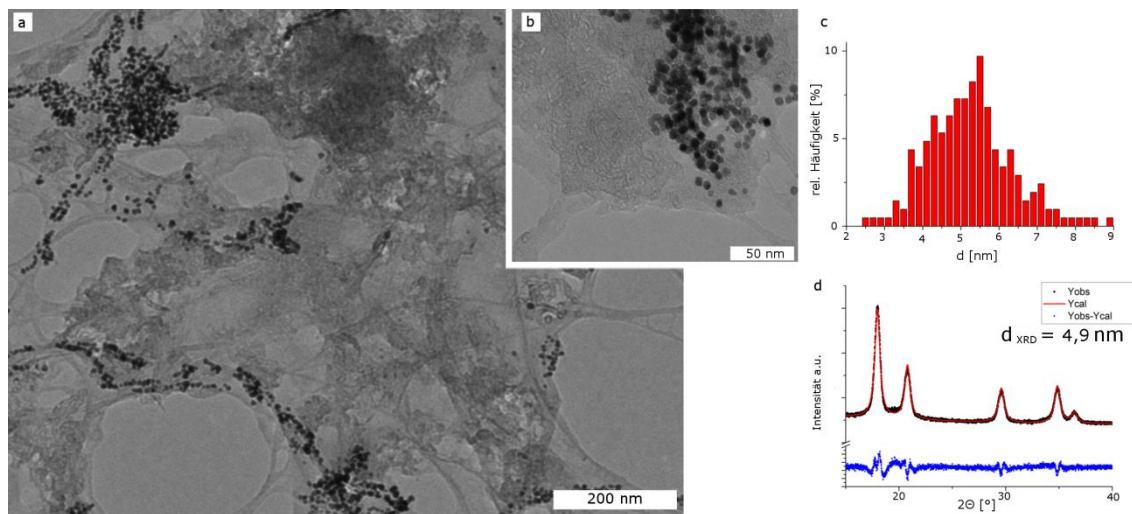


Abbildung 5-21: TEM- und XRD-Untersuchung von Pt-CNT. (a) TEM-Überblick über ein Partikelagglomerat, (b) TEM-Detail Aufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung.

Sowohl aus der Übersichtsaufnahme als auch aus der Detailaufnahme (Abbildung 5-21 a und b) wird deutlich, dass sich die Platin-Nanopartikel zu Agglomeraten zusammengelagert haben. Aufgrund der homogenen Verteilung der Platin-Agglomerate kann davon ausgegangen werden, dass eine ausreichende katalytische Wirkung in der kompletten Probe vorliegt.

Die Größe der Nanopartikel wurde mittels Röntgenbeugung und Erstellung von Histogrammen aus TEM-Aufnahmen ermittelt. Aus den TEM-Aufnahmen wurde eine mittlere Partikelgröße von  $5,2 \pm 1,1$  nm ermittelt. Die Rietveldverfeinerung der Röntgenbeugung ergab eine Partikelgröße von 4,9 nm; dies ist in guter Übereinstimmung mit den Partikelgrößen des Platins auf den nicht kommerziellen CNT. Auch bei dieser Probe ist bei  $2\theta = 12^\circ$  eine Erhöhung des Untergrundes festzustellen, aufgrund der geringen Intensität war es allerdings nicht möglich diesen anzufitten. Dennoch kann diese Erhöhung dem (002)-Reflex von Graphit zugeordnet werden.

---

## 5.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

- Bei Verwendung von verschiedenen Säuren in der Synthese entsteht Polyanilin mit verschiedener Morphologie (lange Fasern, kurze Fasern, granular). Elementaranalyse und FT-IR zeigen, dass das Polyanilin chemisch identisch ist.
- Durch die Reduktion von Hexachloroplatinsäure mit Ameisensäure können Platin-Nanopartikel ( $d_{\text{XRD}} \sim 2 \text{ nm}$ ) homogen auf den verschiedenen PANI abgeschieden werden ohne die bestehende Morphologie zu ändern.
- Durch Heizen im Rohrfen unter Stickstofffluss kann das PANI ohne Änderung der Morphologie in stickstoffdotierten Kohlenstoff umgewandelt werden, der keinen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung zeigt.
- Mit Platin beladenes PANI kann unter den gleichen Bedingungen karbonisiert werden, ohne dass ein deutliches Partikelwachstum einsetzt ( $d_{\text{XRD}} \sim 3 \text{ nm}$ ). Dabei tritt eine Platin-Stickstoff-Wechselwirkung an pyrrolischen Stickstoffgruppen auf. Diese ist eine mögliche Ursache für die höhere Langzeitstabilität dieser Trägermaterialien.
- Das mit Platin karbonisierte PANI unterscheidet sich nur in der Morphologie und der spezifischen Oberfläche. Die Größe der Platin-Nanopartikel ist für alle drei Systeme annähernd gleich.
- Die SCNT unterscheiden sich in der Form und durch die höhere Oberfläche von den OCNT.
- Auf kommerziellen CNT und den CNT der Projektpartner konnten Platin-Nanopartikel mittels eines Polyolprozesses hergestellt werden.

## 6. Elektrochemische Charakterisierung im Brennstoffzellenteststand

Nach eingehender physikalischer und elektrochemischer Charakterisierung der Trägermaterialien wurden aus diesen, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, Kathoden für den Einsatz im Brennstoffzellenteststand hergestellt. Die MEAs wurden im Einzelzellenteststand (Kap. 4.6.2) gemessen und anhand ihrer Strom-Spannungs-Kennlinie verglichen. Da nur geringe Unterschiede in der Zelleistung erwartet wurden, wurde zuerst der Teststand mit einer Referenzmembran optimiert.

### 6.1. Optimierung des Teststandes

Die Leistung der Brennstoffzelle ist nicht nur von der Qualität des Katalysators, sondern auch von den äußeren Testbedingungen abhängig. Faktoren wie die Zelltemperatur, Befeuchtung der Reaktionsgase, Dichtigkeit der Zelle und des gesamten Messaufbaus, Stromabnahme und Anpressdruck haben einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die tatsächlich gemessenen Strom-Spannungskurven. Um die verwendeten Katalysatoren und deren Unterschiede möglichst genau charakterisieren zu können ist es daher unerlässlich alle äußeren Faktoren für alle Messungen konstant zu halten. Hierzu wurde einerseits der Teststand neu abgedichtet, andererseits wurden alle variablen Parameter, wie Temperatur der Zelle, Befeuchtertemperatur und Anpressdruck, kalibriert und die optimalen Einstellungen für alle späteren Versuche genutzt.

Beispielhaft ist diese Kalibrierung in Abbildung 6-1 für den Anpressdruck gezeigt. Durch die Verwendung des Quickconnect-Stempels kann der Anpressdruck über den Systemdruck des Stickstoffs genau geregelt werden. Dies ist bei Verwendung von Verschraubungen in den Einzelzellen nicht möglich. Da im Teststand auch Schläuche mit verbaut sind, ist für diese ein Maximaldruck von 5 bar vorgesehen.

Im untersuchten Bereich steigt die Leistung mit steigendem Anpressdruck. Die Zunahme der Maximalleistung wird allerdings mit zunehmender Drucksteigerung geringer. Daher ist anzunehmen, dass der optimale Anpressdruck in eine Sättigung läuft oder bei weiterer Drucksteigerung wieder sinkt. Alle weiteren Versuche wurden daher mit dem maximal möglichen Druck von 5 bar durchgeführt.

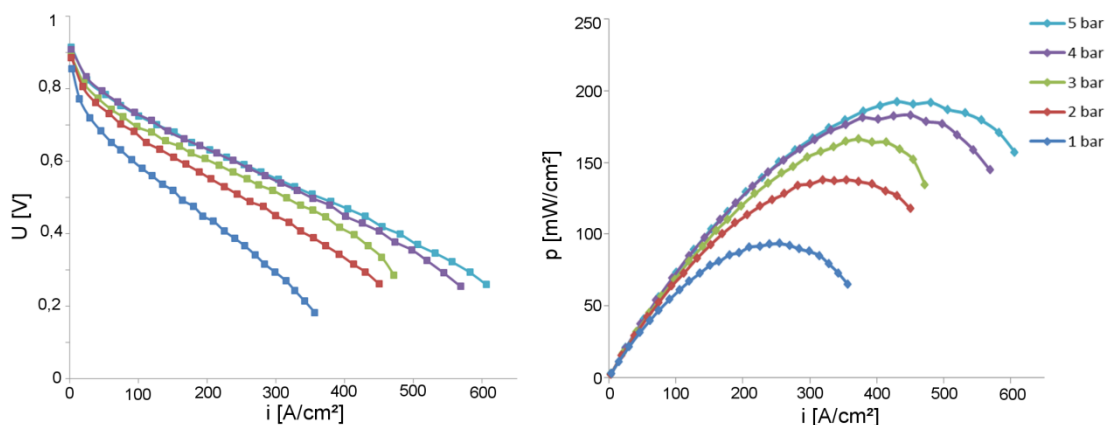


Abbildung 6-1: Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinie vom Anpressdruck.

Für alle anderen Parameter wurde eine vergleichbare Auftragung mit verschiedenen Einstellungen gemacht. Die daraus resultierenden Parameter sind bereits im Experimentaltel (Kap. 4.6.2) zusammengestellt.

## 6.2. Layer-by-Layer PANI-CNT mit unterschiedlicher Morphologie des PANI

Ausgehend von der Arbeit von Wolz et al. [18], [19] wurden Mehrschichtkathoden aus CNT und PANI hergestellt. Schwerpunkt der hier dargestellten Arbeit war es dabei, den Einfluss der Trägerform auf die Leistung der MEAs zu identifizieren. Eine systematische Variation der Dicke der einzelnen Bi-Layer wurde dabei nicht untersucht, sondern eine Anzahl von 40 Bi-Layern pro Elektrode beibehalten.

### 6.2.1. Aktivierung der Elektroden

Bei Verwendung des PANI mit verschiedener Morphologie kam es allerdings unabhängig von der verwendeten Morphologie zum Versagen der Zelle im Teststand, so dass auch keine Aktivierung durch Zyklieren möglich war. Daher wurde versucht die MEA vor dem Einbau in den Teststand zu aktivieren. In Abbildung 6-2 ist für die nicht aktivierte MEA in blau der Verlauf der Maxima der Leistungsdichte, der Spannung und der Stromdichte gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

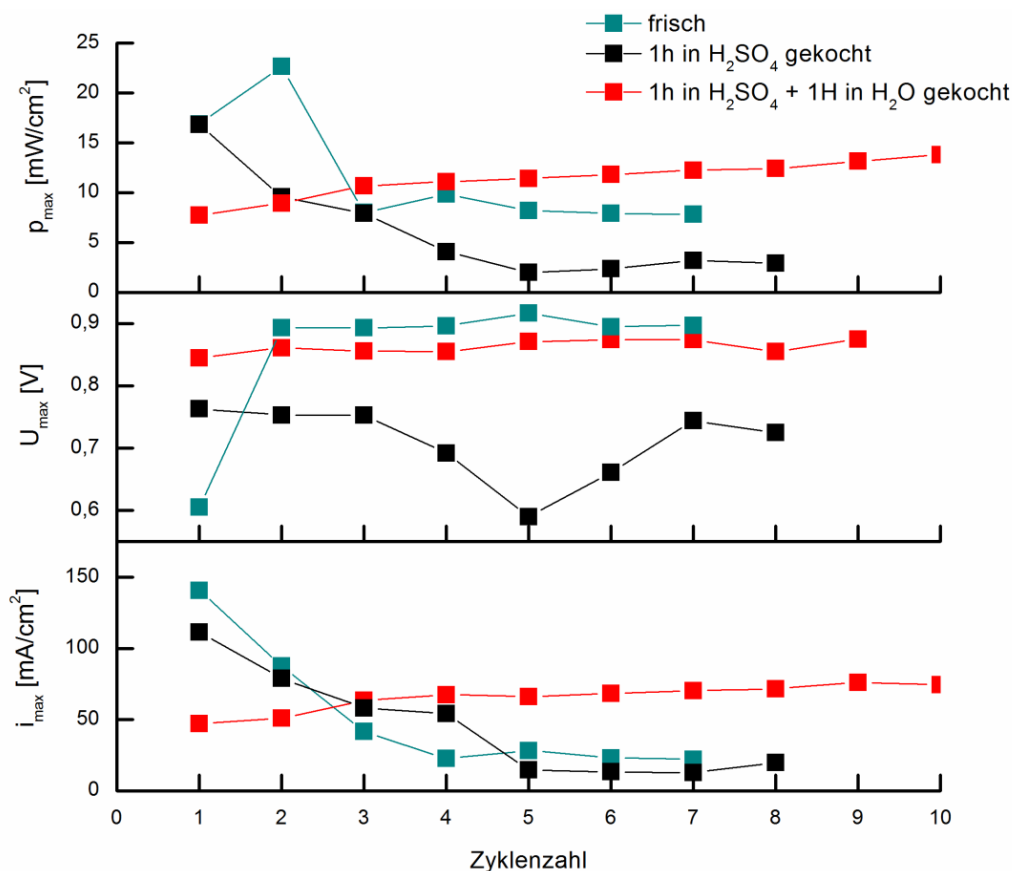


Abbildung 6-2: Verlauf der Maximalwerte von Leistungsdichte, Spannung und Stromdichte für MEA\_LbL\_kurz in den ersten 10 Zyklen nach dem jeweiligen Aktivierungsschritt.

Die frisch präparierte MEA zeigte direkt nach dem Einbauen eine offene Klemmspannung (OCV) von 600 mV und es ließ sich ein Maximalstrom von 3,5 A ( $=140 \text{ mA cm}^{-2}$ ) einstellen. Nach einem Zyklus stieg die OCV auf 893 mV, allerdings sank der entnehmbare Strom auf 2,2 A. Die OCV blieb mit jedem weiteren Zyklus annähernd konstant, während der Maximalstrom geringer wurde, bis ab dem siebten Zyklus weder ein Strom, noch eine Spannung messbar waren. Dementsprechend ist auch die Zelleistung nach einer Steigerung vom ersten auf den zweiten Zyklus anschließend gefallen.

Als mögliche Ursache für den Ausfall der Zellen wurde eine unzureichende Dotierung des PANI in der Elektrode vermutet. Daher wurde nochmals eine Aktivierung, ähnlich der Membranaktivierung (vgl. Kap. 4.4), durchgeführt. Da keine Verunreinigungen zu entfernen sind, wurde auf den ersten Kochschritt in Salpetersäure verzichtet und die komplette MEA zuerst in Schwefelsäure (pH 2) und anschließend in Reinstwasser gekocht. Nach jedem dieser Kochschritte wurde die Probe in den Teststand eingebaut und zyklert, bis eine Aussage über eine Verbesserung getroffen werden konnte. Aus Abbildung 6-2 ist ersichtlich, dass das Kochen in Schwefelsäure zu einer Verschlechterung aller Parameter führte; auch diese Messung führte nach dem achten Zyklus zu einem Totalausfall der Zelle. Wurde die MEA anschließend für eine Stunde in Reinstwasser gekocht und dann in den Teststand eingebaut, konnte ein kontinuierlicher Anstieg von Maximalstromdichte und Maximalleistungsdichte beobachtet werden (Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3). Die OCV zeigte von Beginn an hohe Werte zwischen 860 und 880 mV.

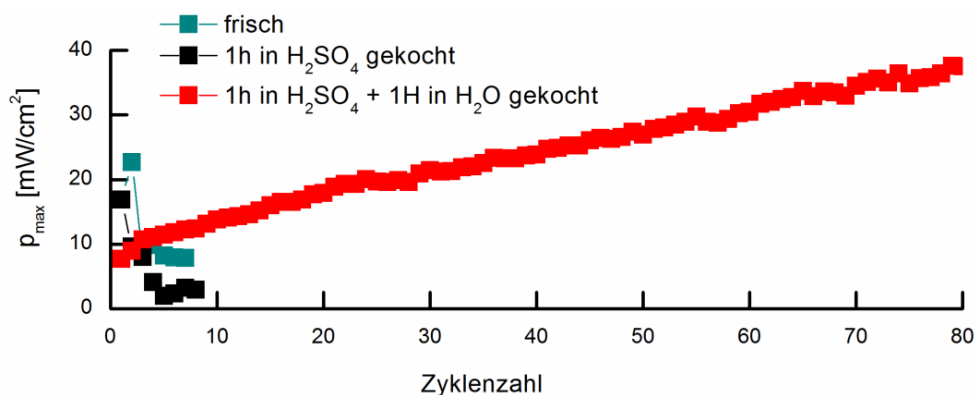


Abbildung 6-3: Maximalwert der Leistungsdichte gegen Zyklenzahl für MEA\_LbL\_kurz nach den jeweiligen Aktivierungsschritten (80 Zyklen).

Mit jedem Zyklus steigt der entnehmbare Maximalstrom und damit auch die maximale Leistungsdichte, so dass nach 80 Zyklen eine Leistungsdichte von ca.  $40 \text{ mW/cm}^2$  erreicht werden konnte.

Wurde die Zelle nur in Reinstwasser gekocht und anschließend in den Teststand eingebaut, war eine Stromentnahme nicht möglich. Die gleichen Aktivierungsschritte wurden ebenfalls für eine Referenz-MEA angewendet, bei dieser wurde aber keine Änderung der elektrischen Eigenschaften beobachtet.

Zusätzlich zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften im Testbetrieb der MEA wurde beobachtet, dass die Fläche der Katalysatorschicht nach dem Kochen größer war als zuvor.

Abbildung 6-4 verdeutlicht das Wachstum der Elektrode um bis zu 10% auf 5,5 mm Kantenlänge. Für Nafion<sup>®</sup>-Membranen ist bekannt, dass diese bei Wasseraufnahme quellen können [21], ein Einfluss auf die Leistung der Zelle wurde dabei aber bisher nicht beobachtet.

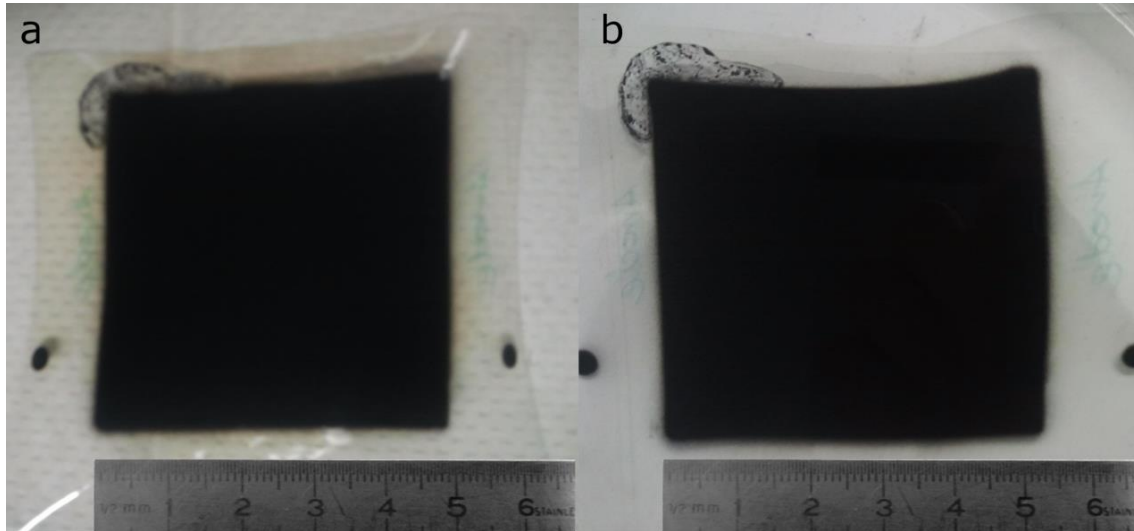


Abbildung 6-4: LbL-MEA vor (a) und nach (b) dem Aktivierungsschritt. Die Kantenlänge ist um ca. 10% (= 0,5 mm) gestiegen.

Die genaue Ursache für die Leistungssteigerung durch die zusätzliche Aktivierung ist noch ungeklärt. Mögliche Ursachen sind:

1. Eine bessere Dotierung des PANI mit  $\text{SO}_3^+$ -Gruppen und damit eine Steigerung der Protonenleitfähigkeit in der Elektrode.
2. Eine bessere Benetzung der LbL-Kathode mit Wasser, die durch die vorherige Behandlung mit Schwefelsäure erleichtert wird. Hierdurch steigt die Protonenleitfähigkeit in der Elektrode aufgrund des Grotthuß-Mechanismus.
3. Eine einfacher zugängliche Elektrodenstruktur durch Risse, die durch das Quellen während des Kochens entstanden sind.

Genauere Untersuchungen zu den Aktivierungsprozessen waren in dieser Arbeit nicht vorgesehen. Am unwahrscheinlichsten ist die Steigerung der Leistung durch Risse in der Elektrode. Zils et al. [67] konnten an Anoden zeigen, dass ähnliche Risse beim Herstellen der Elektroden durch Airbrushen entstehen. Diese Anoden erzielten eine schlechtere Performance als eine LbL-Anode ohne Risse.

### 6.2.2. Einfluss der Morphologie des PANI

Zur Überprüfung des Einflusses der Morphologie des PANI auf die Leistung der Brennstoffzelle wurden dessen chemische Identität und Platinbeladung genau untersucht (Kap. 5.1 und 5.2). Um einen Einfluss der CNT zu verhindern wurden kommerzielle CNT benutzt und in einer einzigen Synthese mit Platin beladen (Kap. 5.5.2 mit Abbildung 5-21). Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass der einzige Unterschied in den hergestellten LbL-MEAs die Form des verwendeten PANI ist. Diese wurden über 1100 Zyklen getestet und deren Maximalleistung wieder gegen die Zyklenzahl aufgetragen (Abbildung 6-5).

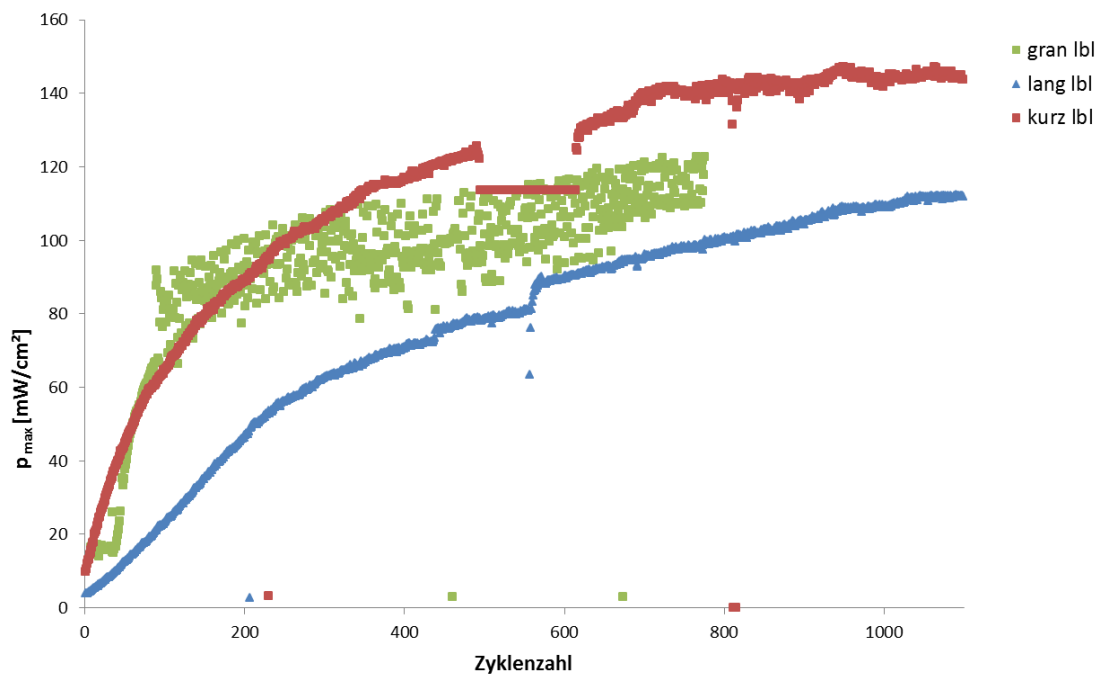


Abbildung 6-5: Maximalleistung gegen die Zyklenzahl von drei LbL-MEAs mit Pt-PANI mit unterschiedlicher Morphologie und kommerziellen CNT mit Platinbeladung.

Für alle drei MEAs ist während des gesamten Tests ein Anstieg der Maximalleistung zu beobachten. An einigen Stellen wurde keine Leistung festgestellt (z.B. bei MEA\_lang, Messpunkt 206), dies wurde aber durch einen Fehler im Messsystem verursacht. Ebenso beruht der lineare Bereich der Messung von MEA\_kurz zwischen Zyklus 495 und 614 auf einem Softwarefehler. Während dieser Messungen ist das Messprogramm ausgefallen und hat nur noch den einzigen Wert aufgezeichnet. Die Hardwaresteuerung war davon nicht betroffen, so dass die Messung unterbrechungsfrei fortgesetzt wurde. Ein Komplettausfall des Teststandes fand bei keiner dieser Messreihen statt.

Für MEA\_gran wurde eine starke Schwankung der Maximalleistung innerhalb der Zyklen gemessen. Eine mögliche Ursache hierfür kann ein unzureichendes Wassermanagement sein. Bei „hoher“ Leistung wird auf der Kathodenseite viel Wasser produziert, wodurch die Kanäle innerhalb der MEA verstopft werden. Dies führt zu einer langsameren Diffusion der Reaktionsgase und zu einer Verringerung der TPB. [141] Hierdurch erreicht die Zelle lokal



---

bereits bei kleineren Stromdichten den diffusionskontrollierten Bereich und lokal ist keine Spannung mehr entnehmbar. Wird das überschüssige Wasser durch den Gasstrom wieder abtransportiert kommt es zu einer Erholung der Zelle, so dass wieder eine höhere Maximalleistung gemessen werden kann.

Vergleichend konnte festgestellt werden, dass es einen Leistungsunterschied zwischen den unterschiedlich geformten PANI gibt. Die LbL-MEA mit PANI\_lang zeigt mit 112,3 mW/cm<sup>2</sup> die geringste Maximalleistung, die MEA aus PANI\_kurz mit 144,9 mW/cm<sup>2</sup> die höchste Maximalleistung. Die aus dem granularen PANI hergestellte LbL-MEA liegt mit 122,6 mW/cm<sup>2</sup> dazwischen.

Aufgrund der unterschiedlichen Form des verwendeten PANI kommt es zu einer Beeinflussung des Aufbaus der Elektrode (vgl. Kap. 7.1.1). Hierdurch kann einerseits der Protonentransport innerhalb der Elektrode beeinflusst werden. Dabei ist zu untersuchen ob das PANI ein geschlossenes Netzwerk ausbildet oder nicht. Gerade beim System mit den langen PANI-Fasern können diese auch nicht verbunden vorliegen. Andererseits hat die Struktur der Elektrode Einfluss auf das Wassermanagement innerhalb der Zelle, so dass es zu Unterschieden in der Leistung kommen kann.

### **6.3. Zellen mit karbonisiertem PANI als Kathodenträgermaterial**

Wie bereits in Kapitel 5 angesprochen, war es Ziel der vorliegenden Arbeit ausschließlich den Einfluss der Morphologie chemisch identischer, kohlenstoffbasierter Träger auf die Zelleistung zu beurteilen. Daher wurde das mit Platin beladene PANI karbonisiert und charakterisiert (Kap. 5.4). Aus diesen Materialien wurden Kathoden für den Einsatz in Brennstoffzellen hergestellt. Zuerst wurde überprüft, ob der von Zils et al. [67] gefundene Einfluss der Probenpräparation auch für diese Materialien vorliegt. Anschließend wurden mit der optimierten Präparationstechnik Elektroden mit verschiedener Trägermorphologie hergestellt.

Alle im Folgenden beschriebenen Proben wurden zuerst mit 10% Platin beladen und anschließend bei 750 °C im Rohrofen unter Stickstofffluss karbonisiert, so dass die Endbeladung bei 20 Gew.% lag. Zur Erleichterung des Leseflusses werden die Proben nur noch nach ihrer Morphologie (lang, kurz, gran) bezeichnet.

#### **6.3.1. Einfluss der Probenpräparation**

Zur Bestimmung des Einflusses der Probenpräparation wurden zwei MEAs aus kurzem Material hergestellt und für 90 Zyklen getestet (Abbildung 6-6). Das Vorgehen dabei war analog dem von Zils et al.. Beide Kathoden bestanden aus 200 mg desselben geträgerten Katalysators und 1 ml Nafion<sup>®</sup>-Lösung. Für die Airbrush-MEA wurden diese Komponenten gemeinsam in 9 ml deionisiertem Wasser und 20 ml Isopropanol dispergiert und anschließend mit einer Airbrushpistole auf die Membran gesprüht. Die LbL\_MEA wurde nach dem in Kapitel 4.4.1 vorgestellten modifizierten LbL-Verfahren hergestellt.

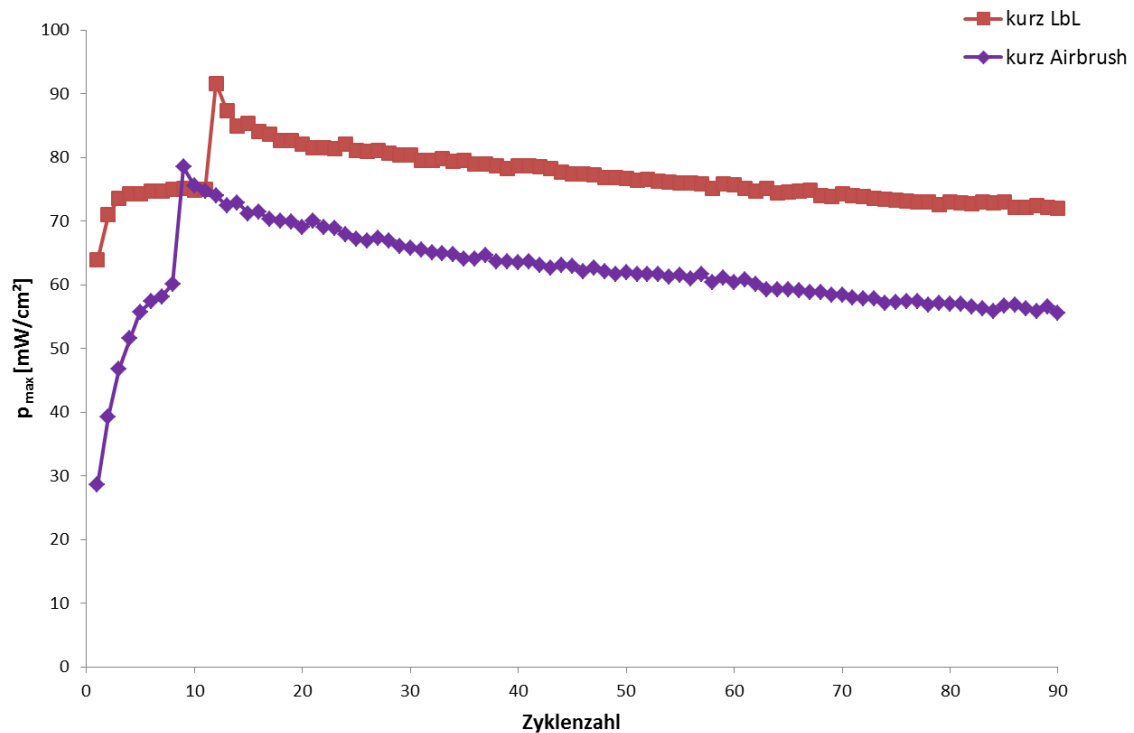


Abbildung 6-6: Einfluss der Präparationsmethode auf die Maximalleistung der Brennstoffzelle.

Beide Proben zeigen in den ersten 10 Zyklen einen steilen Anstieg der Maximalleistung, anschließend fällt die Maximalleistung wieder auf ein Plateau ab. Die letzte gemessene Maximalleistung beträgt 56,6 mW/cm<sup>2</sup> für die durch das Airbrushverfahren hergestellte MEA und 78,8 mW/cm<sup>2</sup> für die mit dem LbL-Verfahren hergestellte MEA. Die LbL-MEA zeigt über den gesamten Messbereich eine um ca. 20 mW/cm<sup>2</sup> höhere Maximalleistung als die Airbrush-MEA. Damit ist der Unterschied durch die Elektrodenpräparation bei der Verwendung als Kathode noch höher als dies beim Einsatz als Anode der Fall war.

### 6.3.2. Einfluss der Morphologie

Nachdem gezeigt wurde, dass das erweiterte LbL-Verfahren auch bei Kathoden zu einer Leistungssteigerung der MEA führt, wurden MEAs aus dem langen, kurzen und granularen geträgerten Katalysator mit diesem Verfahren hergestellt. Bei diesen Messungen zeigt sich der gleiche Verlauf wie oben beschrieben. Nach dem Einbau werden die Zellen innerhalb der ersten 10 Zyklen konditioniert um anschließend bis auf einen Plateauwert abzufallen (Abbildung 6-7). Dieser beträgt 83,6 mW/cm<sup>2</sup> für MEA\_lang, 77,4 mW/cm<sup>2</sup> für MEA\_kurz und 63,5 mW/cm<sup>2</sup> für MEA\_gran. Entgegen der Annahme von Kapitel 5.4.5 zeigt nicht der Katalysator mit der höchsten BET-Oberfläche die beste Leistung, sondern der mit der kleinsten Oberfläche ( $BET_{\text{lang}} < BET_{\text{kurz}} < BET_{\text{gran}}$ ).

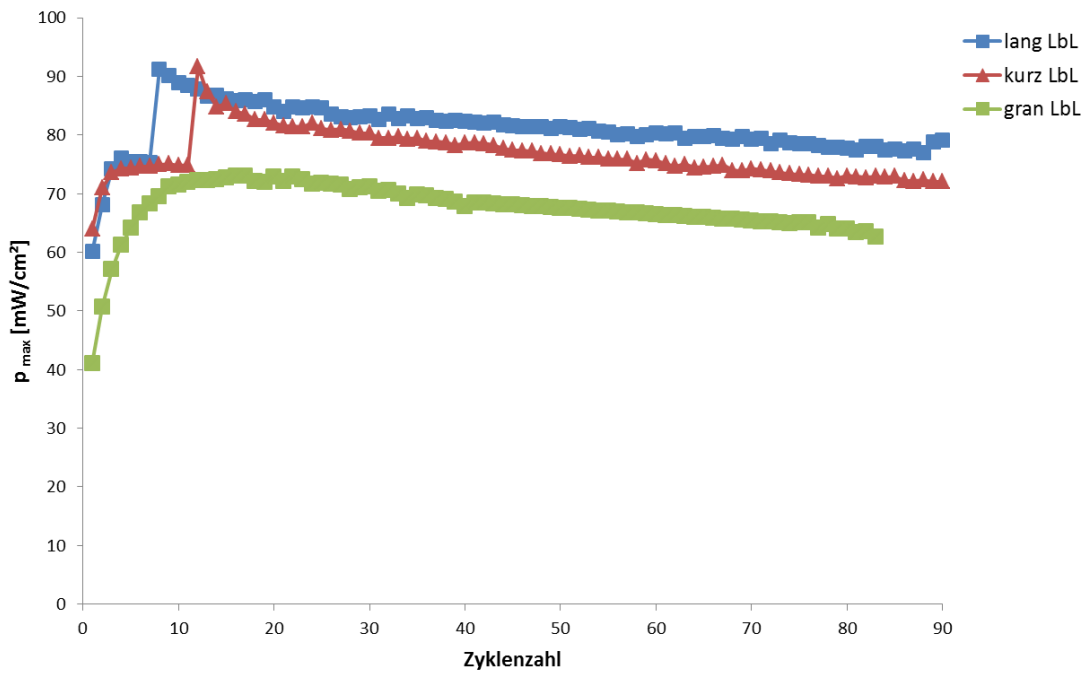


Abbildung 6-7: Einfluss der Morphologie des Trägermaterials auf die Leistung von LbL-Kathoden.

Zur besseren Veranschaulichung wurden die Polarisationskurven gemeinsam mit den Leistungsdichtekurven des 80. Zyklus der drei MEAs nochmals aufgetragen (Abbildung 6-8).

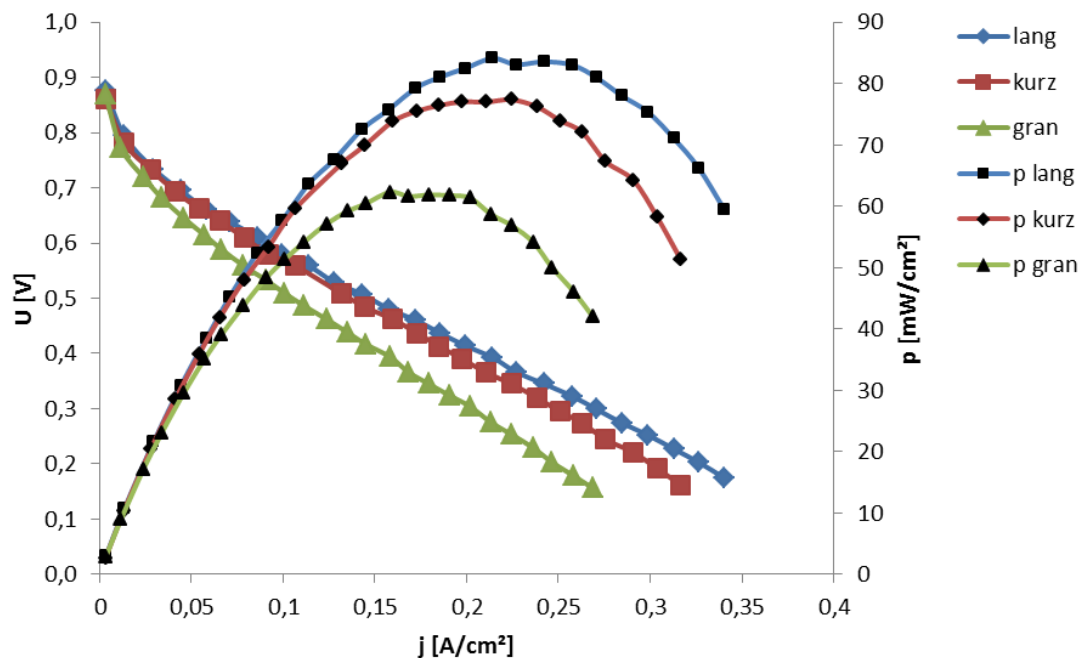


Abbildung 6-8: Polarisations- und Leistungsdichte-Kurven des 80. Messzyklus der drei unterschiedlichen LbL-MEAs.

Alle drei Polarisationskennlinien zeigen eine nahezu gleiche OCV von 870 mV. Aus der Steigung der Polarisationskurven im ohmschen Bereich kann der Innenwiderstand der Zelle

berechnet werden. Dieser ist für MEA\_gran mit 83,9 mΩ höher als der für MEA\_kurz (73,5 mΩ) und MEA\_lang (66,2 mΩ). Nach Aufnahme der U-i-Kennlinien wurde bei diesen Proben noch die ECSA mittels in-situ ZV-Messungen nach Gleichung (4-8) bestimmt. In Übereinstimmung mit den Polarisationskennlinien zeigt MEA\_lang die höchste ECSA ( $52 \pm 2$  mC). MEA\_kurz und MEA\_gran zeigen mit  $19 \pm 2$  mC und  $17 \pm 2$  mC annähernd gleiche Werte.

#### 6.4. Layer-by-Layer PANI-CNT mit unterschiedlicher Morphologie der CNT

Die Kathoden mit den verschiedenen CNT wurden ebenso im Dauertest untersucht wie die bereits vorgestellten Kathoden. Um einen Einfluss der Morphologie des PANI zu vermeiden, wurde bei diesen Versuchen PANI in einer einzigen Synthese mit Platin beladen. Zur Beurteilung der Ergebnisse eignet sich hier wieder die maximale Leistungsdichte. Diese ist für die LbL-Elektroden mit Pt-PANI\_lang und die mit Platin beladenen CNT der Projektpartner in Abbildung 6-9 gezeigt. Dabei zeigt die aus den OCNT und PANI\_lang hergestellte MEA nahezu den gleichen Verlauf wie die MEA aus den kommerziellen CNT und PANI\_lang (Abbildung 6-5).

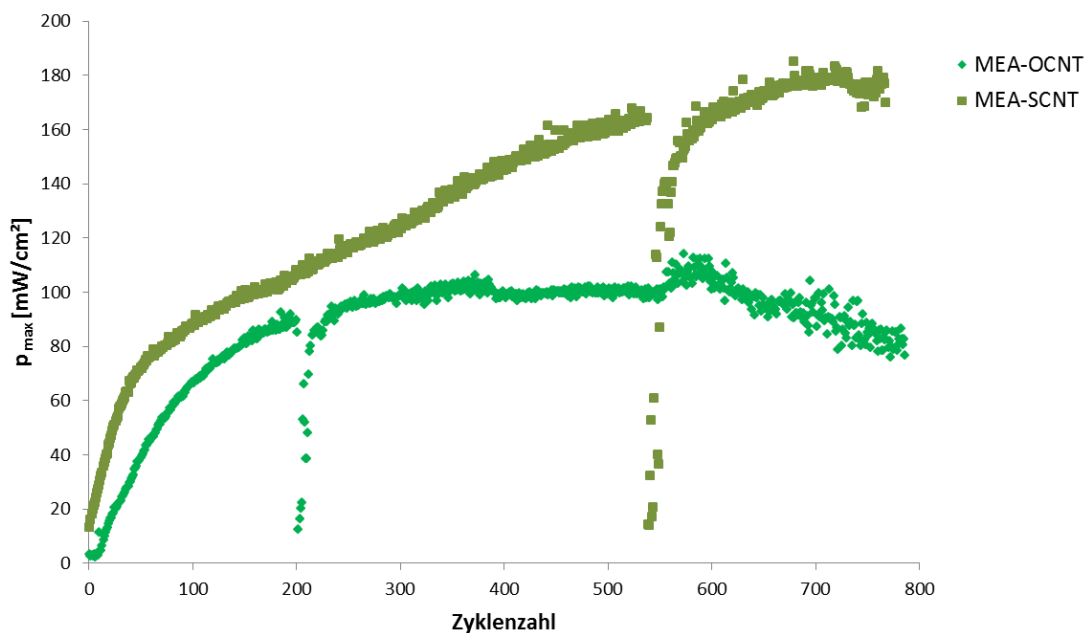


Abbildung 6-9: Maximalleistung gegen die Zyklenzahl der beiden LbL-MEAs mit unterschiedlichen CNT und Pt-PANI\_lang.

Für beide MEAs ist im Bereich der ersten 50 Zyklen ein steiler Anstieg der Maximalleistung bis 80 mW/cm<sup>2</sup> zu erkennen, anschließend steigt die Leistung weiter, allerdings nicht mehr so stark. Beide MEAs zeigen einen Leistungseinbruch; Für MEA-OCNT tritt er bei 200 Zyklen, für MEA-SCNT nach 540 Zyklen auf. In beiden Fällen ist der Teststand ausgefallen und die komplette Zelle wurde mit Stickstoff gespült. Anschließend erholte sich die Zelle aber wieder und der vorher festgestellte Trend ist wieder vorhanden.

Die Maximalleistung von MEA-SCNT ist über den gesamten Messbereich höher als die von MEA-OCNT. Der höchste Messwert für MEA-SCNT tritt im 719. Zyklus mit einer Maximalleistung von 183,2 mW/cm<sup>2</sup> auf. Für MEA-OCNT wird der höchste Wert bereits im Zyklus 593 mit 112,4 mW/cm<sup>2</sup> gemessen. Da beide MEAs mit dem gleichen PANI hergestellt wurden liegt der Grund hierfür in den CNT. Ein Teil der höheren Leistung wird durch die kleinere Partikelgröße der Platin-Nanopartikel auf den SCNT verursacht ( $d_{\text{XRD, SCNT}} = 3,2 \text{ nm}$ ;  $d_{\text{XRD, OCNT}} = 4,5 \text{ nm}$ , Kap. 5.5.2). Einen Einfluss des Kohlenstoffträgers auf die Platinabscheidung konnten Sevjdjuren et al. [4] zeigen. In dieser Veröffentlichung wurden u.a. Platin-Nanopartikel mit 5,1 nm und 2,8 nm (jeweils  $d_{\text{XRD}}$ ) auf MWCNT abgeschieden und deren Polarisationskennlinien im Kathodenbetrieb gezeigt. Bei einer Zelltemperatur von 50 °C zeigt die Kathode mit den 5,1 nm Platin-Nanopartikeln eine Maximalleistung von ca. 60 mW/cm<sup>2</sup>, die mit den kleineren Platinpartikeln eine Maximalleistung von ca. 71 mW/cm<sup>2</sup>. Obwohl diese Partikel einen größeren Unterschied in der Partikelgröße ( $\Delta d_{\text{XRD, Sevjdjuren}} = 2,3 \text{ nm}$  gegen  $\Delta d_{\text{XRD, hier}} = 1,3 \text{ nm}$ ) aufweisen, wurde ein geringerer Unterschied in der Maximalleistung bestimmt ( $\Delta p_{\text{max, Sevjdjuren}} = 11 \text{ mW/cm}^2$  gegen  $\Delta p_{\text{max, hier}} = 70,8 \text{ mW/cm}^2$ ). Dieser größere Unterschied kann nicht alleine von den unterschiedlichen Partikelgrößen und Betriebsbedingungen herrühren, sondern muss auch durch die unterschiedliche Morphologie der CNT begründet sein. Eine genaue Klärung ist aber in diesem Fall nicht möglich, da der Einfluss der einzelnen Parameter nicht getrennt voneinander betrachtet werden kann.

Für beide Zellen wurde zusätzlich eine Abnahme der Maximalleistung ab einem bestimmten Wert beobachtet. Für MEA-OCNT geschieht das früher als für MEA-SCNT (Abbildung 6-9). Eine mögliche Ursache hierfür kann eine mechanische Veränderung der Zelle sein. Bei den Ausfällen des Teststandes wird dieser mit 5 bar Stickstoffdruck gespült. Für MEA-OCNT wurde nach dem Ausbauen ein starkes Abblättern der Kathode festgestellt, MEA-SCNT zeigte geringe Beschädigungen an der Kathode. Durch Abbildung 6-10 wird versucht, einen Eindruck des Abblätterns der Kathode von MEA-OCNT zu vermitteln.

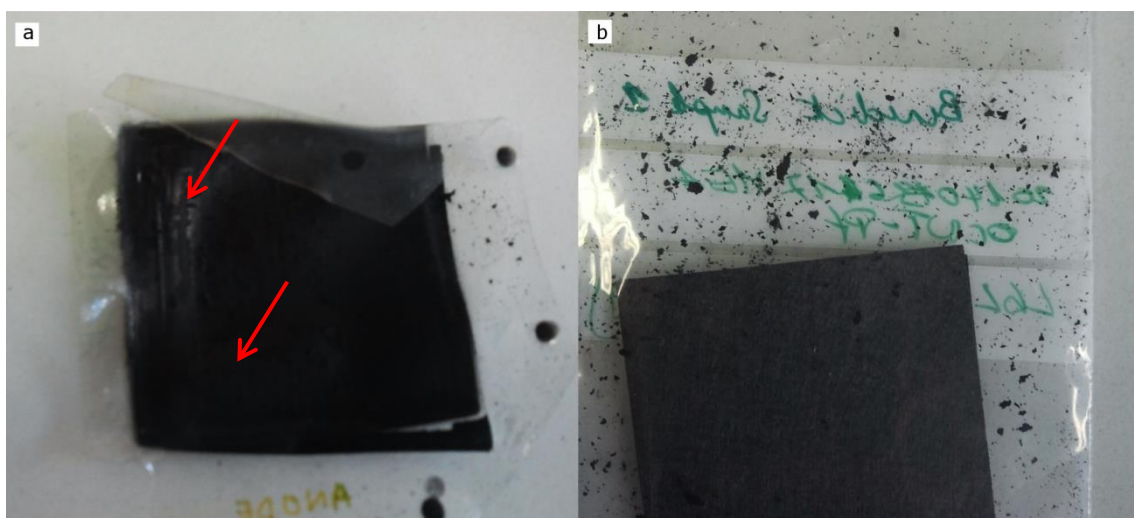


Abbildung 6-10: MEA-OCNT nach dem Brennstoffzellentest. (a) Die MEA zeigt nach dem Test ein Abblättern der Kathode (rote Pfeile). (b) In der Aufbewahrungstüte sind die Kathodenstücke deutlich neben den GDL zu sehen.

## 6.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

- Der Teststand wurde mit einer Standard-Membran bezüglich der äußeren Parameter (Temperaturen, Gasflüsse, Anpressdruck) optimiert.
- Ein Verfahren zur Aktivierung der Nafion<sup>®</sup>-freien LbL-MEAs wurde erfolgreich eingeführt.
- Bei Verwendung identischen Trägermaterials zeigt (analog zu Zils et al. [67]) die Probenpräparation der Kathode einen reproduzierbaren Einfluss. Mittels LbL horizontal strukturierte Elektroden erreichen eine höhere Performance als nicht strukturierte Elektroden.
- LbL-MEAs, die sich nur in der Morphologie des PANI unterscheiden, zeigen unterschiedliche Maximalleistungen ( $p_{kurz} > p_{gran} > p_{lang}$ ).
- LbL-MEAs aus dem bei 750 °C karbonisierten Pt-PANI zeigen ebenfalls unterschiedliche Maximalleistungen; allerdings mit einem anderen Trend als bei Verwendung von Pt-PANI ( $p_{lang} > p_{kurz} > p_{gran}$ ).
- LbL-MEAs mit den unterschiedlichen CNT des Projektpartners wurden hergestellt und getestet. Die SCNT zeigen eine höhere Leistung. Ob dies an der unterschiedlichen Größe der Platin-Nanopartikel oder an der unterschiedlichen Struktur der CNT liegt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

---

## 7. Strukturelle Charakterisierung der Kathoden

---

Alle Brennstoffzellentests zeigten einen signifikanten Unterschied in der Performance bei Verwendung von Trägermaterialien mit unterschiedlicher Morphologie. Lediglich die Proben mit den nicht kommerziellen CNT zeigten Unterschiede in der Größe der Platinpartikel abhängig von den verwendeten Trägermaterialien. In diesem Fall ist die Ursache des Leistungsunterschiedes nicht eindeutig zuzuordnen, daher wurden diese Proben nicht weiter untersucht. Fokus der hier vorliegenden Arbeit war es, einen Zusammenhang zwischen der Morphologie der Träger und der Struktur der daraus entstandenen Elektrode zu erkennen. Diese Unterschiede in der Struktur der Elektroden soll anschließend mit den gemessenen Leistungsdaten der Zellen korreliert werden. Dabei konnten Untersuchungen wie Quecksilberporosimetrie oder Stickstoff-Pyknometrie, deren Ergebnisse einen Eindruck über größere Probenbereiche liefern, nicht erfolgreich angewendet werden. Ebenso wenig führten Untersuchungen mit Röntgen-Nanotomographie und Kleinwinkel-Röntgenbeugung (engl. small angle X-Ray scattering, SAXS) zu auswertbaren Ergebnissen.

Die verschiedenen MEAs wurden zuerst anhand von Querschnitten untersucht, anschließend wurde die Struktur der Elektroden aus dem karbonisierten PANI noch mittels FIB-SEM detailliert charakterisiert. Die Untersuchungen der MEAs aus dem karbonisierten PANI wurden mit den Ergebnissen der Trägerherstellung und der Elektrochemie im Journal of Power Sources zur Veröffentlichung eingereicht.

### 7.1. Querschnitte

Nach Einbetten in Epoxid-Harz (Kap. 4.5.7) können ebene Querschnitte der Proben betrachtet werden. Dies ermöglicht es uns, die Schichtdicke der Elektroden zu beurteilen. Zusätzlich können auch Dünnschnitte angefertigt werden, die im TEM durchstrahlt werden können. Hierdurch kann die Porosität beurteilt werden und die Morphologie der Trägermaterialien ist identifizierbar.

#### 7.1.1. Layer-by-Layer Elektroden aus PANI und CNT

Die Querschnitte der verschiedenen PANI-CNT-LbL-MEAs sind in Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2 zusammen mit dem Querschnitt einer Referenzanode dargestellt. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 7-1 a) ist vom hexagonalen Gitter des TEM-Netzchens überlagert; dennoch sind Anode, Membran und Kathode deutlich zu erkennen. Die Anode weist eine Schichtdicke von ca. 25  $\mu\text{m}$  auf und zeigt eine sehr homogene Oberfläche. In den beiden Detailaufnahmen (b und d) ist ebenfalls eine hohe Homogenität und Gleichmäßigkeit der Struktur sichtbar. Die ca. 500 nm großen Ruß-Strukturen sind deutlich von den 0,5- 2,0  $\mu\text{m}$  großen Poren zu unterscheiden. Hinweise auf Inhomogenität, Agglomerat- oder Rissbildung konnten nicht festgestellt werden. Eine Vorzugsorientierung



der Elektrodenstruktur kann nicht festgestellt werden, ebenso ist die Platinbeladung bei den gewählten Vergrößerungen nicht darstellbar.

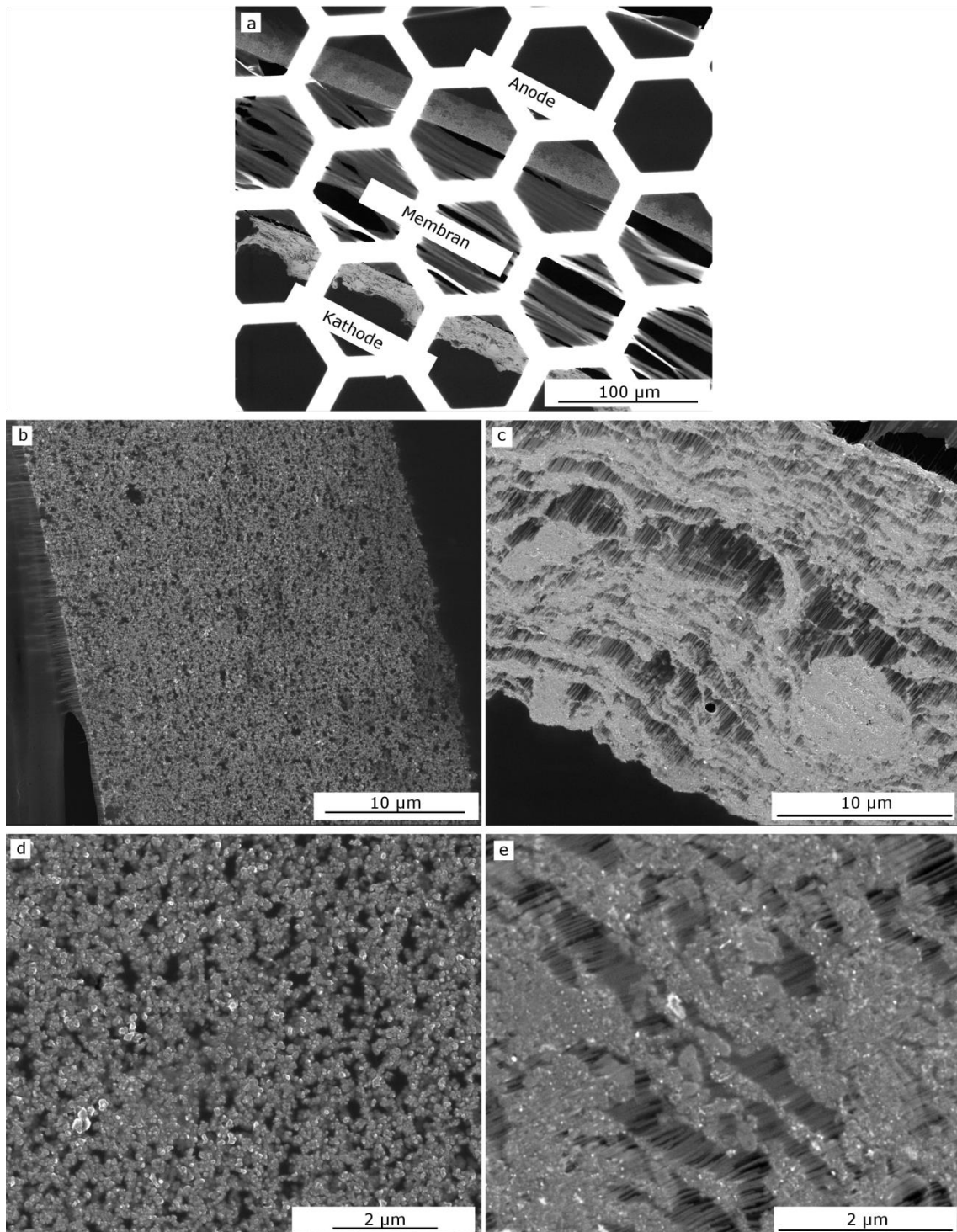


Abbildung 7-1: Dünnschnitt von MEA\_gran im REM. (a) Übersichtsaufnahme, (b und d) Anode, (c und e) LbL-Kathode.

Die Multilayerelektrode mit PANI\_gran zeigt dagegen eine sehr inhomogene Struktur. Für die Schichtdicke wurden Werte zwischen 16 und 32 µm gemessen. Ebenso zeigt sich eine deutlich größere Variation in der Porengröße, die bis zu 8 µm parallel zur Membran beträgt. Senkrecht zur Membran werden deutlich kleinere Porenängen von maximal

---

1,8  $\mu\text{m}$  gemessen. Parallel zur Membran kann eine horizontale Strukturierung beobachtet werden, allerdings ist es nicht möglich die Qualität der Strukturierung zu beurteilen. Die hohe Inhomogenität der Elektrodenoberfläche und die starke Ausprägung der Poren in horizontaler Richtung können allerdings auch durch ein Aufquellen der Elektrode beim Einbetten in das Harz entstanden und damit Präparationsartefakte sein.

Eine Beurteilung, ob die Trägermorphologie während des Sprühprozesses erhalten geblieben ist, ist bei dieser Probe nicht eindeutig möglich. Während des Schneidprozesses sind in der LbL-Kathode zusätzliche Strukturen entstanden. Teile der Elektrode haben parallele, fadenähnliche Strukturen ausgebildet, die sich bis zu 3  $\mu\text{m}$  in die Membran hinein gezogen haben und die Abbildung komplett überlagern. In der Anode ist dieser Effekt auch zu beobachten (Abbildung 7-1 b, linker Bildrand), allerdings ist hier keine Überlagerung mit der Elektrode zu sehen. Bei den beiden anderen LbL-Elektroden ist dieser Effekt ebenfalls nicht aufgetreten (Abbildung 7-2).

Beide Elektroden weisen eine homogenere Struktur auf als die Elektrode aus dem granularen Material. Allerdings ist die Struktur nicht so homogen wie die der Referenzelektrode. Zudem zeigen beide Proben horizontale Schichten parallel zur Membran. Bei höherer Auflösung (c bis f) können die CNT von den PANI-Materialien aufgrund der verschiedenen Größen unterschieden werden. Die CNT bilden ein feines Netz aus, in dem die Platinpartikel zufällig verteilt sind. Bei den PANI liegt das Platin vorwiegend auf der Oberfläche, wodurch im Schneidprozess Ringe entstehen.

Die Dicke der Kathode von MEA\_kurz wurde auf  $12 \pm 2 \mu\text{m}$  und die von MEA\_lang auf  $18 \pm 2 \mu\text{m}$  bestimmt. Bei den gesprühten 40 Bi-Layern entspricht dies einer Dicke von 300 nm je Bi-Layer bei Verwendung der kurzen Fasern und 450 nm bei Verwendung der langen Fasern. Damit sind die einzelnen Bi-Layer deutlich dicker als dies für vergleichbare Systeme von Wolz et al. berichtet wurde [18]. Ursache für den Dickenunterschied kann die Morphologie der verwendeten Fasern sein, diese ist bei beiden Proben noch deutlich zu erkennen (Abbildung 7-2 c-f), da sowohl senkrecht, als auch quer geschnittene Fasern vorliegen. In MEA\_lang sind ungleichmäßig geformte Röhren mit einem Außendurchmesser von 210- 330 nm und einem Innendurchmesser von 110- 180 nm vorhanden. In MEA\_kurz werden ellipsenförmige Partikel mit einem Radius von 45- 55 nm beobachtet. Bei allen geschnittenen PANI-Fasern ist zu sehen, dass die Platin-Nanopartikel auf deren Oberfläche angesiedelt sind. Wolz et al. verwendeten PANI-Fasern mit deutlich geringeren Durchmessern, aber auch eine geringere Schichtdicke in den CNT-Schichten.

Die CNT bilden in beiden Proben jeweils dichte Netzwerke mit einer Dicke von 200- 280 nm aus. Die Dicke der PANI-Schichten ist von Ebene zu Ebene deutlich unterschiedlich, da jede einzelne Schicht nur wenige Fasern enthält. Ein Durchdringen der verschiedenen Schichten konnte nicht beobachtet werden. Poren treten vorwiegend in den PANI-Schichten auf, die Form und Größe der Poren ist sehr inhomogen. Die Porenlänge parallel zu den Schichten ist größer als die senkrecht dazu. Teilweise füllen die Poren den kompletten Raum zwischen zwei CNT-Schichten. Auch bei diesen Proben kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Poren bereits vor dem Einbetten in dieser Form vorlagen, oder ob sie



durch eindringendes Epoxid-Harz verändert wurden. Die Elektrode aus den kurzen PANI-Fasern ist aber insgesamt dünner, dichter und gleichförmiger. Dies stellten Wilson und Gottesfeld [53], neben anderen Anforderungen, bereits 1991 als optimale Struktur für eine Brennstoffzellenelektrode fest. Die Brennstoffzellenmessungen an diesem System zeigen deutlich, dass diese Struktur auch hier die höchsten Leistungen erzielt.

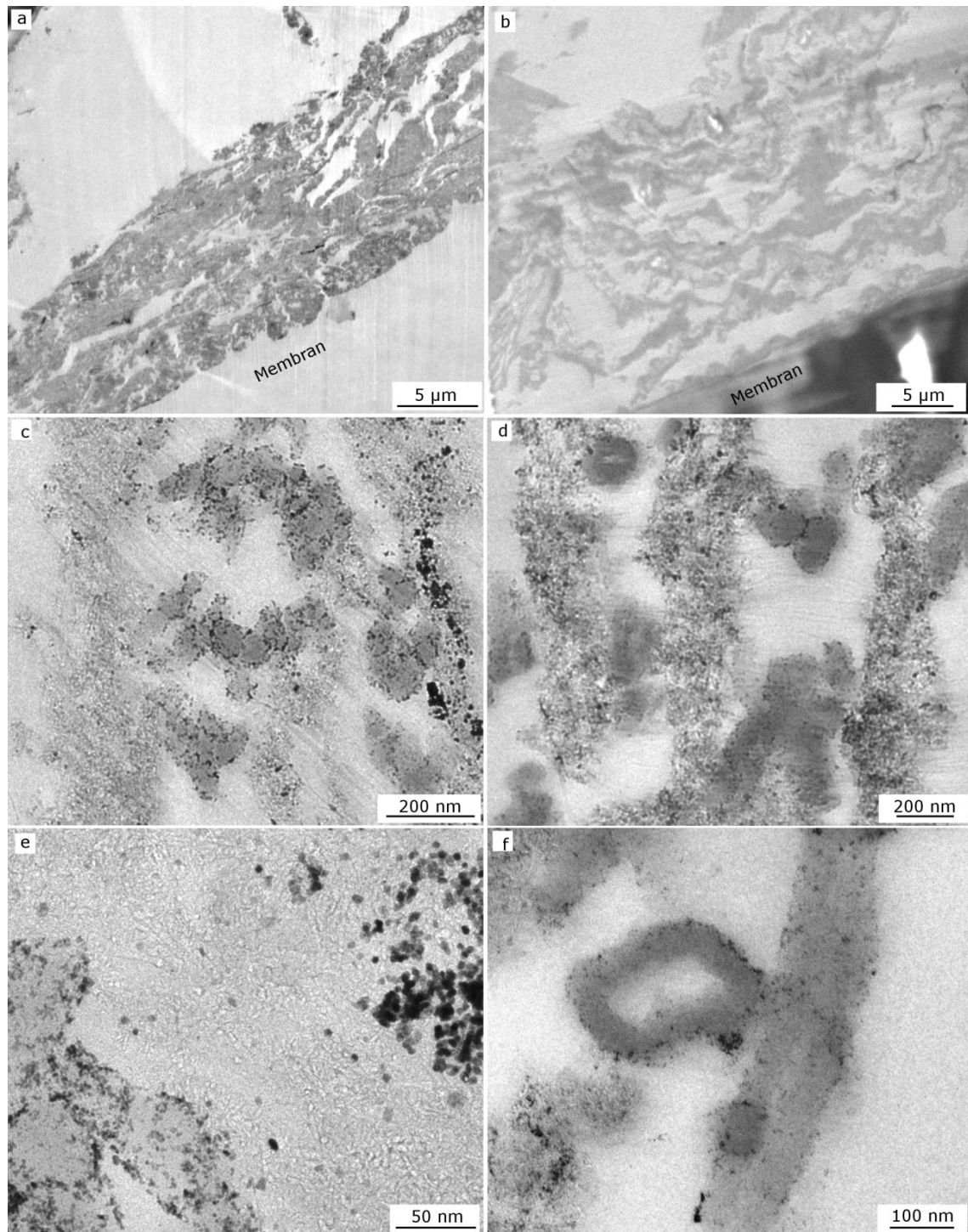


Abbildung 7-2: Dünnschnitte der LbL-MEAs kurz (a, c, e) und lang (b, d, f) in verschiedenen Vergrößerungen.

### 7.1.2. Layer-by-Layer Elektroden aus karbonisiertem PANI

Ebenso wie die LbL-MEAs aus PANI und CNT wurden die MEAs aus karbonisiertem PANI zuerst mittels einer Betrachtung von Querschnitten im REM untersucht. Da an diesen Proben FIB-SEM-Untersuchungen geplant waren, wurden die Querschnitte nur im REM betrachtet und auf eine TEM-Untersuchung verzichtet. Hierdurch können die eingebetteten Proben direkt betrachtet werden ohne Dünnschnitte anzufertigen, wodurch Präparationseffekte vermindert werden. Die Proben mussten hierfür allerdings mit einer Kohlenstoffschicht besputtert werden, um die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche zu garantieren. Hierdurch war es nicht mehr möglich, die Morphologie der Träger in den Querschnitten zu erkennen. Daher wurden diese mit Aufsichtsbildern der Elektrode ergänzt (Abbildung 7-3).

Die horizontalen Aufsichtsbilder zeigen, dass die Morphologie aller Materialien während der Elektrodenpräparation erhalten geblieben ist (vgl. Abbildung 5-7, Kap 5.3). Um die Länge der Fasern der langen Materialien erfassen zu können, musste eine geringere Vergrößerung der Bilder gewählt werden. Fasern mit bis zu  $5\text{ }\mu\text{m}$  Länge, die eine offene Struktur ausbilden, sind zu sehen (Abbildung 7-3 b). Die kurzen Fasern (Abbildung 7-3 d) bilden ein dichteres Netzwerk mit einer Länge von 300- 450 nm und einer Dicke von  $75\pm 10\text{ nm}$ . Auch in der Elektrode aus dem granularen Material (Abbildung 7-3 f) wird wieder die blumenkohlartige Struktur beobachtet.

In den Querschnitten ist für alle drei Elektroden eine homogene Dicke im Bereich von  $20\text{ }\mu\text{m}$  festzustellen ( $\text{MEA}_{\text{lang}} = 20,6\pm 1,8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{MEA}_{\text{kurz}} = 19,2\pm 1,1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{MEA}_{\text{gran}} = 21,8\pm 1,9\text{ }\mu\text{m}$ ). Damit ist die Schichtdicke im gleichen Bereich wie er auch für Mehrschichtelektroden mit den gleichen Mengen an Katalysator und Ionomer berichtet wurde [67]. Eine horizontale Strukturierung der Elektroden ist in den Querschnitten nicht deutlich zu identifizieren. Allerdings liegt auch bei diesen Proben eine höhere Ausprägung der Porengröße parallel zur Membran als senkrecht dazu vor. Dies kann, wie bereits bei den PANI-CNT-Proben angesprochen, an einer geringeren Haftung der einzelnen Schichten untereinander liegen, so dass das Einbettmittel zwischen die Schichten eindringt.

Zusätzlich zu den Querschnitten wurde bei diesen MEAs die Platinbeladung der Kathoden bestimmt, indem  $1\text{ cm}^2$  des Teststreifens auf  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und die Restmasse bestimmt wurde. Dabei ergab sich für  $\text{MEA}_{\text{lang}}$  und  $\text{MEA}_{\text{kurz}}$  mit  $0,17\pm 0,02\text{ mg/cm}^2$  die gleiche Beladung.  $\text{MEA}_{\text{gran}}$  wies mit  $0,22\pm 0,02\text{ mg/cm}^2$  eine etwas höhere Beladung auf. Damit ist festzustellen, dass die Elektrode mit der höchsten Platinbeladung die geringste elektrische Leistung zeigt.



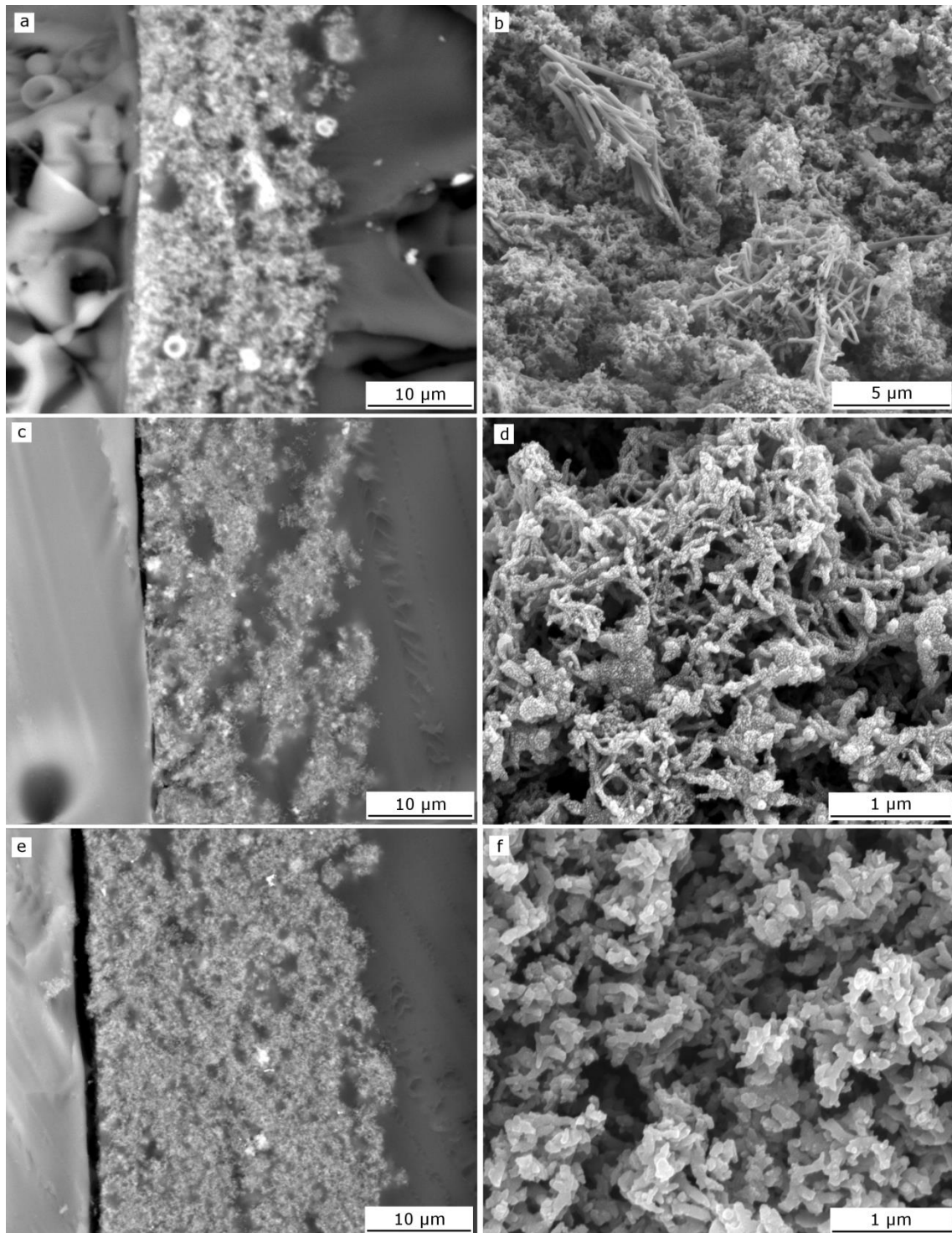


Abbildung 7-3: (a, c und e) Querschnitte der Kathoden aus Trägermaterialien mit unterschiedlicher Morphologie und dazugehörige horizontale Betrachtung der MEA (b, d und f). (a+ b) lang, (c+ d) kurz, (e+ f) granular. In den Querschnitten befindet sich die Membran jeweils am linken Bildrand.

## 7.2. Detaillierte Untersuchungen mittels FIB-SEM

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde FIB-SEM slice&view erstmals eingesetzt, um den Einfluss der Trägermorphologie auf die Zelleistung zu untersuchen. Diese Methode erlaubt es, wichtige Eigenschaften der Elektroden wie Porosität, Porengrößenverteilung und Tortuosität zu bestimmen. Da die manuelle Auswertung einer einzelnen Probe zwei bis drei Monate bei voller Arbeitszeit benötigt, wurde sich darauf beschränkt zwei Proben auszuwerten und miteinander zu vergleichen.

Für alle Rekonstruktionen wurde ein  $4 \times 4 \times 4 \mu\text{m}^3$  Bereich der Elektroden ausgewertet. Damit ist das in dieser Arbeit betrachtete Volumen größer, als das aller bisherigen mir bekannten Veröffentlichungen, deren untersuchte Volumina im Bereich zwischen  $4$  und  $24 \mu\text{m}^3$  liegen [31], [66]–[68], [70]. Dieses große Volumen wurde benötigt, um die Struktur der langen PANI-Fasern abbilden zu können. Trotz des großen Volumens wurden Fasern untersucht, deren Anfang und Ende außerhalb des Untersuchungsbereiches lag. Dennoch kann bei diesem Volumen davon ausgegangen werden, dass es eine ausreichende Repräsentativität für die Proben besitzt. Um die Repräsentativität der Untersuchungen abzusichern, mussten diese an mehreren verschiedenen Stellen der Elektroden wiederholt werden. Dies ist ohne eine automatisierte Binarisierungsmethode nicht möglich.

Das untersuchte Probenvolumen wurde jeweils so gewählt, dass die zu der MEA gehörende Nafion<sup>®</sup>-Membran nicht mit abgebildet wurde. Die Raumrichtungen der Rekonstruktion wurden nach der Aufnahme so ausgerichtet, dass sich die Membran, wie in Schema 4-4 veranschaulicht, entlang der negativen z-Achse befindet. Somit liegt die Grenzfläche zwischen der Nafion<sup>®</sup>-Membran und der Elektrode in der x-y-Ebene. Bei der Rekonstruktion wurde darauf geachtet, einen Bereich nicht zu nahe der Membran zu wählen, um das Volumen der Elektrode abzubilden.

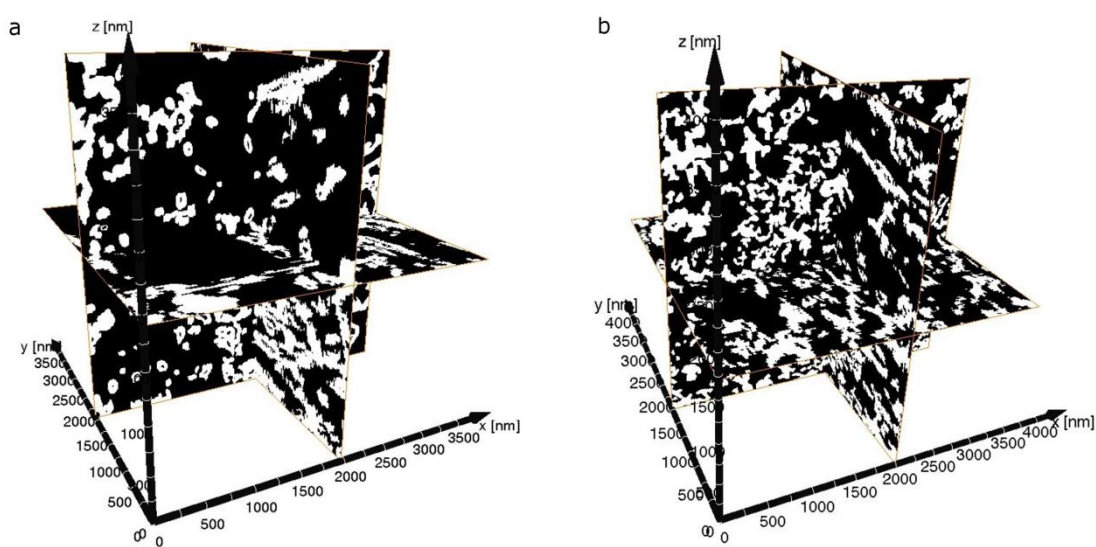


Abbildung 7-4: Darstellung von orthogonalen Schnitten der beiden rekonstruierten MEAs. (a) MEA\_lang, (b) MEA\_kurz.



### 7.2.1. Rekonstruktion der FIB-Schnitte

Nachdem die einzelnen SE-Bilder der FIB-Schnitte wie in Kapitel 4.5.8 beschrieben zueinander ausgerichtet und binarisiert wurden, konnten 3D-Rekonstruktionen der Proben erstellt werden. Abbildung 7-4 zeigt drei orthogonale Schnitte durch die Mitte der Probenvolumina. Bereits in dieser Darstellung ist ein signifikanter Unterschied in der Verteilung von Feststoff und Pore in beiden Proben zu erkennen. In der Rekonstruktion von MEA\_lang sind die durch Schneiden der Röhren entstandenen Strukturen zu sehen. Eine vergrößerte Gegenüberstellung des kompletten Volumens der beiden rekonstruierten Proben ist auf Seite 102 und 103 dargestellt. Die eingefärbten Phasen stellen dabei die festen Elektrodenmaterialien – den geträgerten Katalysator und das Nafion® – dar, die Poren werden als offener Raum gezeigt. Eine horizontale Strukturierung kann in keiner der Darstellungen eindeutig beschrieben werden.

Die durch die Rekonstruktion ermittelte Porosität beider Proben weist mit 63,6% für MEA\_lang und 66,8% für MEA\_kurz typische Werte für Brennstoffzellenelektroden mit hoher Porosität auf [31], [35], [36], [67]. Zusätzlich ist die Konnektivität aller Proben mit nahezu 100% sowohl für die Fasern, als auch für die Poren sehr hoch. Durch Randeffekte der Auswertung, wie z.B. Abschneiden einzelner Bereiche am Rand des rekonstruierten Probenbereiches, weichen die exakten Werte (Tabelle 7-1) geringfügig von 100% ab. Durch das Programm Amira konnte ebenfalls die spezifische Oberfläche der Proben berechnet werden, indem die Grenzflächen zwischen Faser und Pore in Dreiecke zerlegt und deren Fläche aufsummiert wird. Für MEA\_kurz ergab sich mit  $10,6 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  ein etwas höherer Wert als für MEA\_lang ( $8,2 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ). Beide Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie dies für eine kommerzielle Gore PROME A510.1M710.18 C510.4 PEMFC MEA von Hutzenlaub et al. [70] berichtet wurde. In dieser Arbeit stellten Hutzenlaub et al. fest, dass die Größe der zur Auswertung verwendeten Voxel einen Einfluss auf die berechnete Oberfläche hat. Sie konnten zeigen, dass die berechnete spezifische Oberfläche mit zunehmender Voxelgröße abnimmt, wohingegen die Porosität unabhängig von der Voxelgröße ist. Für ihre Berechnungen verwendeten sie dabei kubische Voxel, die sie schrittweise vergrößerten. Da Amira mit quaderförmigen Voxeln arbeitet ( $x = 6,66 \text{ nm}$ ,  $y = 20 \text{ nm}$ ,  $z = 8,45 \text{ nm}$ ), sind diese Ergebnisse nicht eindeutig zu vergleichen. Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist allerdings ein Vergleich der Elektroden untereinander, dieser ist nur bei einheitlicher Probenauswertung möglich.

Diese Beobachtung der unterschiedlichen Oberfläche stimmt mit den BET-Oberflächen der Katalysatorpulver (vgl. Tabelle 5-9) überein. Auch hier wurden für die kurzen Fasern größere Oberflächen bestimmt als für die langen Fasern. Im Gegensatz dazu steht allerdings die elektrochemische Oberfläche der Elektroden, die durch in-situ ZV-Messungen während des Zellbetriebs gemessen wurde (vgl. Kap. 4.6.3 und 6.3.2). Diese beträgt für MEA\_lang  $248 \pm 10 \text{ cm}^2$  und ist damit um den Faktor 2,7 höher als die von MEA\_kurz ( $91 \pm 10 \text{ cm}^2$ ). Dieser Unterschied kann nicht durch Untersuchungen am Trägermaterial erklärt werden, sondern muss durch die Struktur der Elektrode verursacht sein. Daher wurden der Poren- und der Faserraum nochmals genauer untersucht.

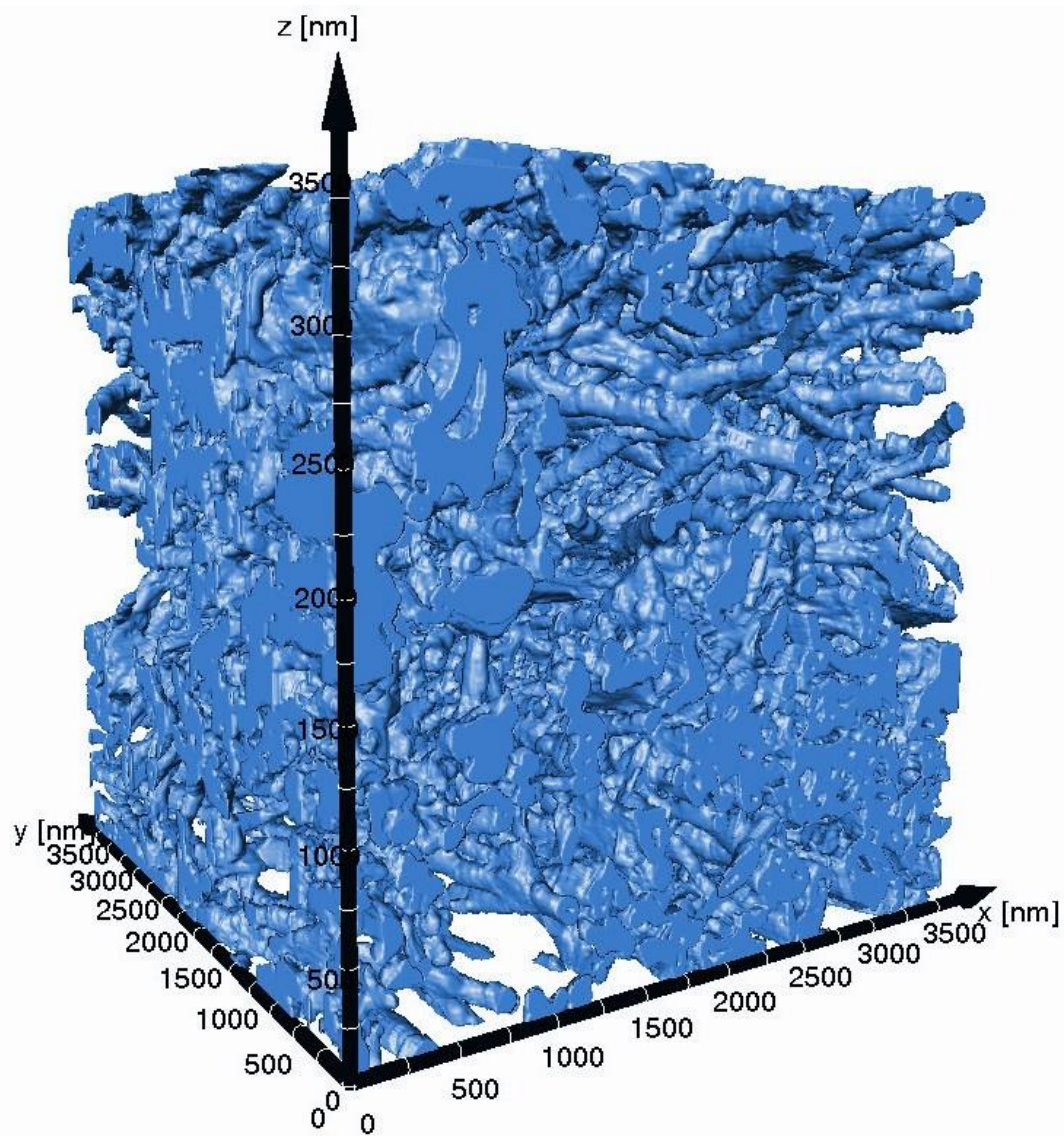


Abbildung 7-5: Perspektivische 3D-Rekonstruktion der Kathode von MEA\_lang.

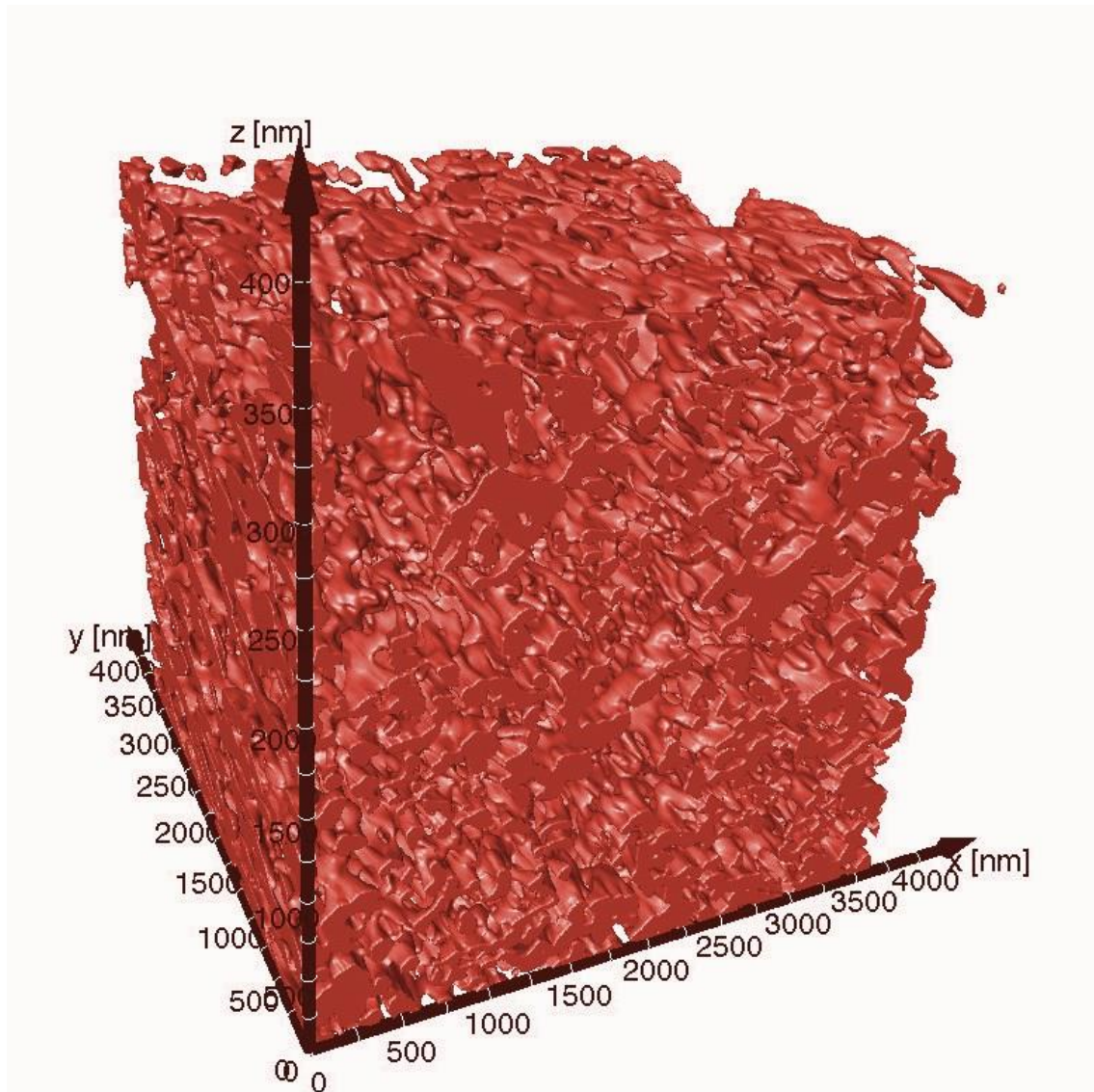


Abbildung 7-6: Perspektivische 3D-Rekonstruktion der Kathode von MEA\_kurz.



Tabelle 7-1: Gegenüberstellung der durch die 3D-Rekonstruktion erhaltenen Eigenschaften der Elektroden.

	lang	kurz
Porosität	63,6%	66,8%
Konnektivität Festphase	99,94%	99,79%
Konnektivität Poren	99,79%	99,99%
spezifische Oberfläche	$8,2 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	$10,6 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$

Eine erste Veranschaulichung des Porenraumes konnte mittels der Software Amira erreicht werden. Hierzu wurde der Porenraum der Proben betrachtet und auf die Schwerpunktlinien reduziert. Diese wurden durch eine Gewichtung der Entfernung zur nächsten Wand farblich markiert. Die so entstandenen Veranschaulichungen des Porenraums sind in Abbildung 7-7 vergleichend dargestellt, dabei repräsentiert die blaue Farbe dünne Poren (6 nm oder kleiner) und die rote Farbe steht für größere Poren (160 nm und größer).

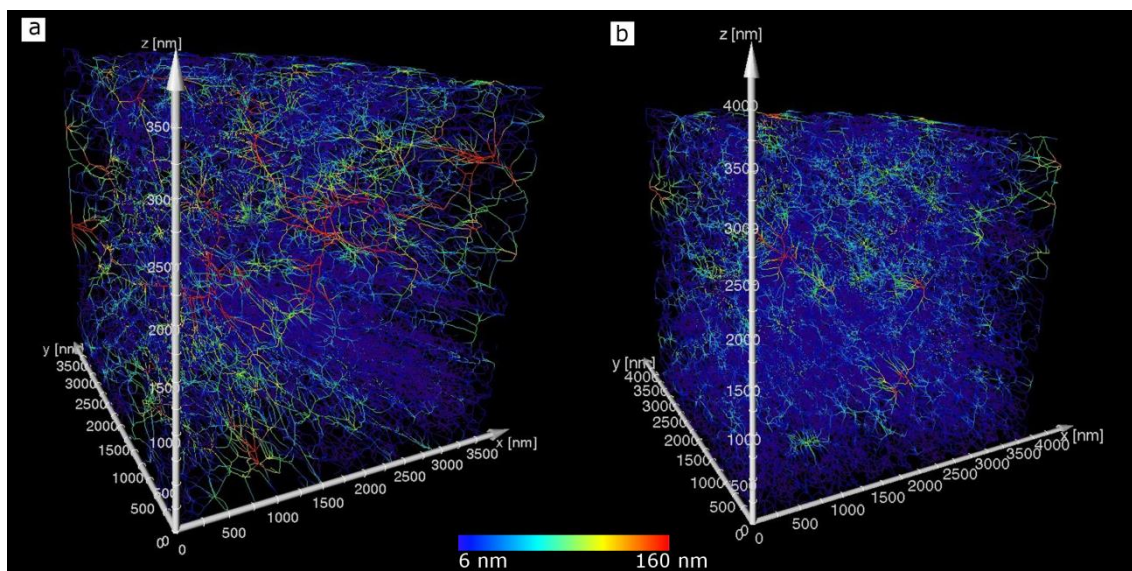


Abbildung 7-7: Darstellung der Porenverteilung innerhalb der rekonstruierten MEAs mittels einer Farbkarte. (a) MEA\_lang, (b) MEA\_kurz.

Aus dieser Darstellung lässt sich direkt entnehmen, dass beide Proben eine hohe Porosität mit einer Vielzahl von kleinen Poren aufweisen. Diese kleinen Poren sind durch ein Netzwerk von größeren Poren miteinander verbunden. In der Probe aus den langen Fasern sind mehr große Poren vorhanden als dies in der Probe aus den kurzen Fasern der Fall ist. Für beide Proben ist eine Zunahme der Dichte hin zur Membran zu erkennen. Diese Zunahme ist für MEA\_kurz stärker ausgeprägt als für MEA\_lang. Dieser Unterschied in den Poren kann nur durch die Morphologie der Trägermaterialien erklärt werden. Während des Präparationsprozesses werden je 40 Bi-Layer aus geträgertem Katalysator und Nafion®-Lösung gesprüht. Kommen dabei lange Fasern auf einen Bereich auf, auf dem bereits lange

Fasern liegen, werden diese daran gehindert eine dichte Schicht auszubilden. Hierdurch entsteht eine Struktur mit einem höheren Anteil an großen Poren. Bei den kurzen Fasern dagegen können diese besser in die Lücken der vorherigen Schichten eindringen, so dass eine etwas dichtere Struktur mit einer hohen Anzahl an kleinen Poren entsteht.

### 7.2.2. Statistische Auswertung der FIB-SEM-Untersuchungen

Um die bisher rein optisch gewonnenen Eindrücke statistisch zu belegen, wurden Sehnenlängenverteilungen sowohl des Faserraums (Abbildung 7-8) als auch des Porenraums (Abbildung 7-9) der beiden Proben verglichen. Der abrupte Anstieg zu Beginn aller Auftragungen wird durch die Messmethode hervorgerufen. Aufgrund der Voxelgröße ( $x = 6,66 \text{ nm}$ ,  $y = 20 \text{ nm}$ ,  $z = 8,45 \text{ nm}$ ) sind Messungenauigkeiten nahe Null nicht auszuschließen.

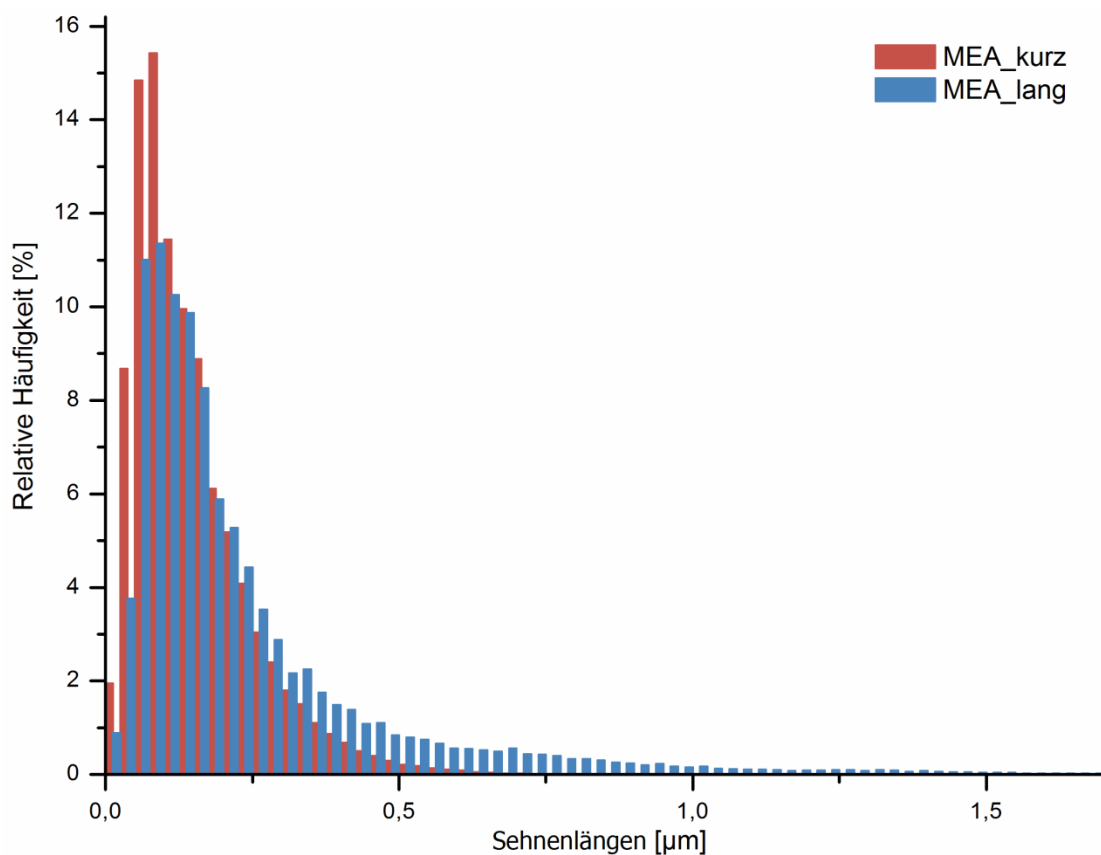


Abbildung 7-8: Sehnenlängenverteilung des Faserraums von MEA\_kurz und MEA\_lang.

Die Verteilung der Sehnenlängen im Faserraum von MEA\_kurz steigt deutlich schneller an, als die von MEA\_lang, sinkt aber auch wieder schneller ab. Beide Proben besitzen ihr Maximum im vierten Intervall (75- 100 nm). Der Anteil der gemessenen Längen ist mit 15,4% für MEA\_kurz höher als der von MEA\_lang (11,3%). Für MEA\_kurz sind 41% aller gemessenen Fasersehnen kleiner als 100 nm, bei MEA\_lang sind dagegen nur 27% der Sehnen kürzer als 100 nm. Die längste gemessene Sehne für MEA\_kurz beträgt  $1,33 \text{ µm}$ , für

MEA\_lang hingegen  $2,60\ \mu\text{m}$ . Dabei ist 1% aller in MEA\_lang gemessenen Sehnen länger als die längste Sehne von MEA\_kurz. Sehnenlängen größer  $0,5\ \mu\text{m}$  kommen in MEA\_lang mit 10,6% öfter vor, als bei MEA\_kurz mit 1,7%. Die mittlere Sehnenlänge beträgt  $240 \pm 246\ \text{nm}$  für MEA\_lang und  $145 \pm 100\ \text{nm}$  für MEA\_kurz. Dies zeigt einerseits, dass in MEA\_lang die mittlere Entfernung zwischen zwei Porenwänden größer ist als bei MEA\_kurz. Andererseits zeigen die großen Standardabweichungen an, dass beide Verteilungen sehr breit sind, vor allem die von MEA\_lang, bei der die Standardabweichung größer ist als der Mittelwert.

Diese Auswertung belegt nochmals, dass die Fasern bei der Herstellung der MEAs ihre Form behalten haben. Gleichzeitig zeigt sie, dass die langen Fasern aufgrund ihrer größeren Abmessungen auch größere zusammenhängende Bereiche ausfüllen.

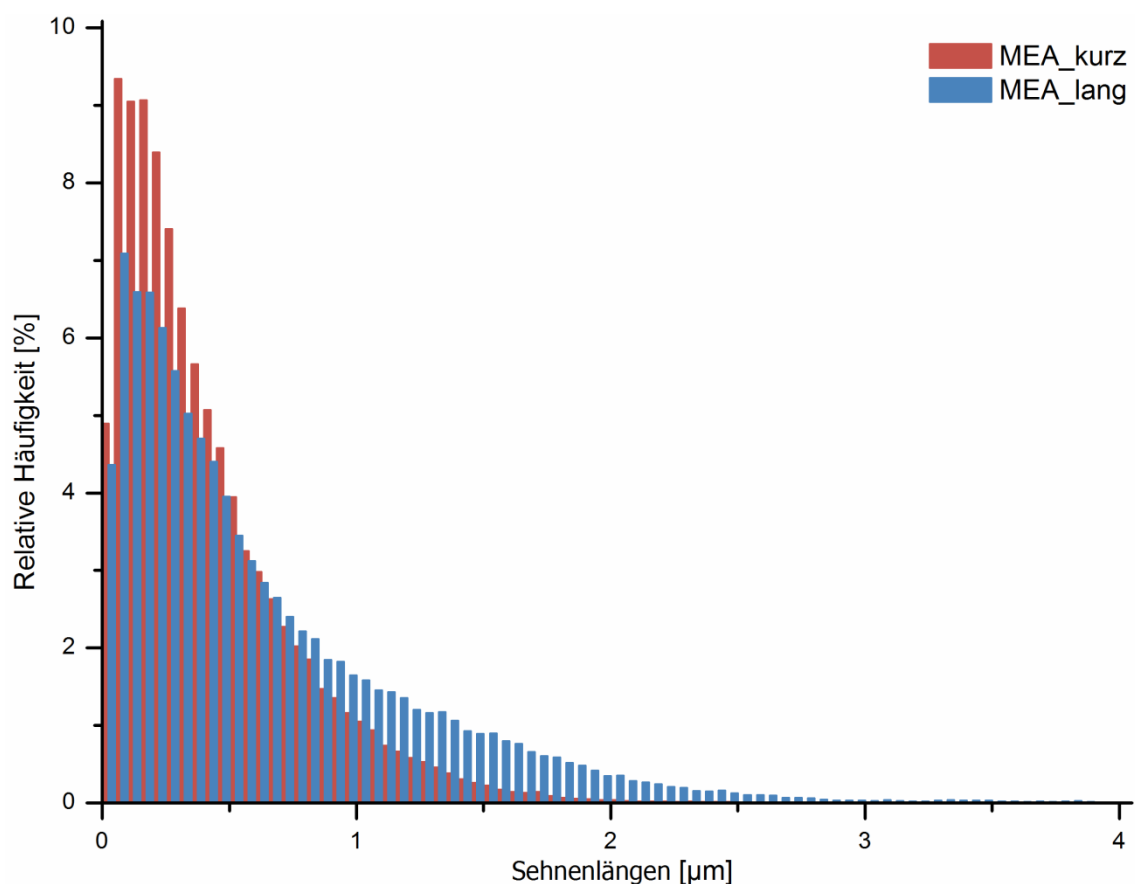


Abbildung 7-9: Sehnenlängenverteilung des Porenraums von MEA\_kurz und MEA\_lang.

Bei Betrachtung der Sehnenlängen des Porenraums weisen beide Proben eine gleichmäßige Verteilung mit einem steilen Anstieg für kleine Längen auf. Die Porenverteilung fällt für die Elektrode aus den kurzen Fasern steiler ab als für die Elektrode aus den langen Fasern. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen der Faserlängen. Das Maximum liegt für beide Proben im zweiten Intervall (Sehnenlänge= 50- 100 nm). Die festgestellte Häufigkeit im Maximalintervall ist für MEA\_lang signifikant geringer als für MEA\_kurz (7,1% gegen 9,3%). Wie aus der Darstellung der Porenverteilung (Abbildung 7-7) vorhergesagt wurde, zeigt MEA\_kurz mehr kleine Poren als MEA\_lang. Für MEA\_kurz sind 23,3% aller



gemessenen Sehnen des Porenraums kleiner als 150 nm, in MEA\_lang dagegen nur 18,0%. Der prozentuale Anteil an Poren ist unterhalb von 500 nm in jedem Intervall für MEA\_kurz höher als für MEA\_lang, oberhalb dieses Wertes werden in jedem Intervall mehr Poren in MEA\_lang festgestellt. Die größte gemessene Pore in MEA\_kurz beträgt  $3,4\text{ }\mu\text{m}$ , in MEA\_lang  $4,8\text{ }\mu\text{m}$ . Auf den ersten Blick wirkt es überraschend, dass der längste Abstand größer als die Kantenlänge des rekonstruierten Volumens ( $4\text{ }\mu\text{m}$ ) ist, aber der Wert ist kleiner als eine Ebenendiagonale des Volumens ( $5,6\text{ }\mu\text{m}$ ). In MEA\_kurz sind 1,3% aller Poren  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  oder größer, in MEA\_lang dagegen 9,3%.

Als Mittelwert für die Sehnenlängen der Poren wurde für MEA\_kurz  $414 \pm 348\text{ nm}$  und für MEA\_lang  $633 \pm 583\text{ nm}$  bestimmt. Auch dies belegt, dass in MEA\_lang mehr große Poren vorhanden sind als in MEA\_kurz.

Die statistische Auswertung der Porenräume hat deutlich belegt, dass beide Proben ausgedehnte Poren enthalten, die sich über große Probenbereiche erstrecken. Der Anteil dieser ausgedehnten Poren ist in MEA\_lang aber deutlich höher als in MEA\_kurz. Die Ursache der höheren Leistung, die im Zellbetrieb an MEA\_lang beobachtet wurde, muss in ihrer Porenstruktur begründet liegen, da sonst keine Unterschiede in den MEAs oder den Trägermaterialien festzustellen sind. Diese Porenstruktur bietet einen besseren Zugang für das Kathoden-Brenngas Sauerstoff und ermöglicht einen effektiveren Abtransport des entstehenden Wassers.

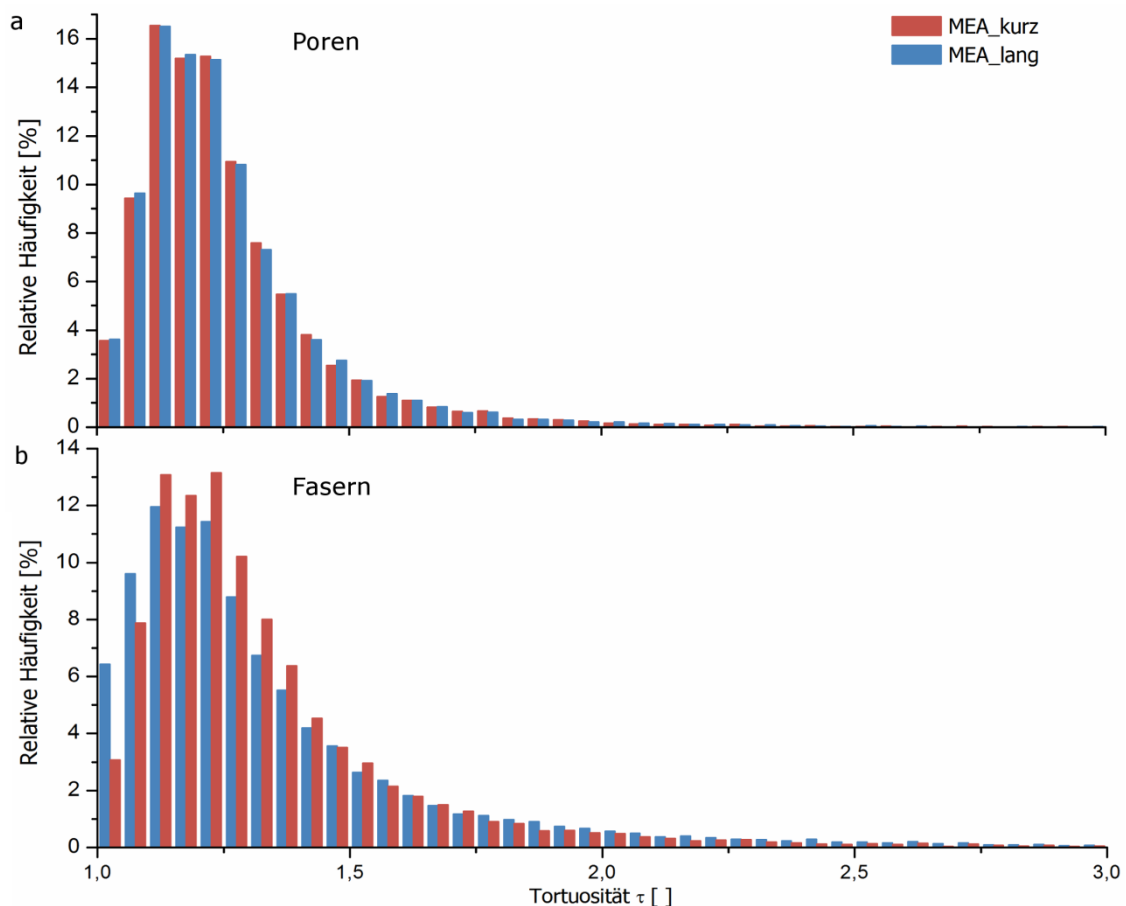


Abbildung 7-10: Gegenüberstellung der Tortuositätsverteilungen des Porenraums (a) und des Faseranteils (b) für MEA\_lang und MEA\_kurz.

---

Zusätzlich zu den Sehnenlängen innerhalb des Faser- und Porenraums wurden noch die Tortuositäten beider Komponenten bestimmt (Abbildung 7-10).

Die Tortuosität des Porenraums beider Proben ist annähernd identisch. Beide Proben besitzen eine hohe Tortuosität (Werte nahe 1) mit einem Maximum im Intervall von 1,10 bis 1,15 (MEA\_lang = 16,51%; MEA\_kurz = 16,55%). Die mittlere Tortuosität beträgt für beide Proben  $1,27 \pm 0,08$ . Daraus folgt, dass die effektive Weglänge innerhalb der Poren die kürzest mögliche Weglänge ist. Dies deutet auf eine relativ hohe Anzahl an Porenkanälen mit einer nahezu direkten Verbindung von GDL zur Nafion<sup>®</sup>-Membran hin. Auch dies begünstigt, ebenso wie die Größe der Poren, einen effektiven Abtransport des Produktwassers.

Innerhalb der Fasermaterialien weisen die MEAs eine unterschiedliche Konnektivität auf. Beide zeigen ein flaches Maximum in den drei Intervallen von 1,1 - 1,25 mit 13% für die kurzen Fasern und 11% für die langen Fasern. Die langen Fasern zeigen allerdings in den Intervallen mit niedrigerem Mittelwert eine höhere Häufigkeit. Die Mittelwerte der Tortuosität liegen bei  $1,37 \pm 0,19$  für MEA\_lang und  $1,35 \pm 1,4$  für MEA\_kurz. Dieser Unterschied wird durch die Morphologie der Fasern erzeugt. Wie aus Abbildung 7-8 hervorgeht, hat MEA\_lang einen höheren Anteil an zusammenhängenden Faserflächen. Je größer die Fläche ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass der kürzest mögliche Weg auch dem effektivsten Weg entspricht. Von der Tortuosität des Feststoffanteils wird allerdings nur die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode beeinflusst. Da die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode allerdings nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion in der Brennstoffzelle ist, hat der festgestellte Tortuositätsunterschied im Feststoffanteil der Elektrode keinen Einfluss auf die Elektrodenleistung.

Nach Betrachtung aller Strukturparameter der beiden untersuchten Kathoden konnten als einzige Unterschiede die aus der Rekonstruktion bestimmte Oberfläche und die Porenverteilung festgestellt werden. Dabei scheint die Oberfläche einen geringeren Einfluss auf die Leistung zu besitzen als die Porenverteilung. Die Kathode aus den langen Fasern besitzt eine geringfügig niedrigere physikalische Oberfläche, im elektrochemischen Test zeigt sie allerdings eine bessere Leistung und auch eine höhere elektrochemische Oberfläche. Nach Ausschluss der anderen Möglichkeiten, wird davon ausgegangen, dass der Grund für die höhere Maximalleistung in der Porenstruktur liegt. Die größeren Poren ermöglichen einen effektiveren Abtransport des Produktwassers, wodurch das Wassermanagement positiv beeinflusst wird. Diese These sollte noch weiter untersucht werden. Ein erster Schritt hierzu können Simulationen an den erstellten Strukturen sein, ähnlich wie dies bereits an GDL erfolgte [142].

### 7.3. Einfluss des Brennstoffzellenbetriebs

Um einen ersten Eindruck des Einflusses des Brennstoffzellenbetriebs auf die Struktur der Elektroden zu erhalten, wurde von MEA\_lang auch nach dem 120 Stunden Dauertest der Querschnitt untersucht. Dieser ist gemeinsam mit dem vor dem Dauertest aufgenommenen Querschnitt in Abbildung 7-11 dargestellt. Eine genauere Untersuchung des Verhaltens aller Membranen beim Brennstoffzellentest war nicht Ziel dieser Arbeit und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

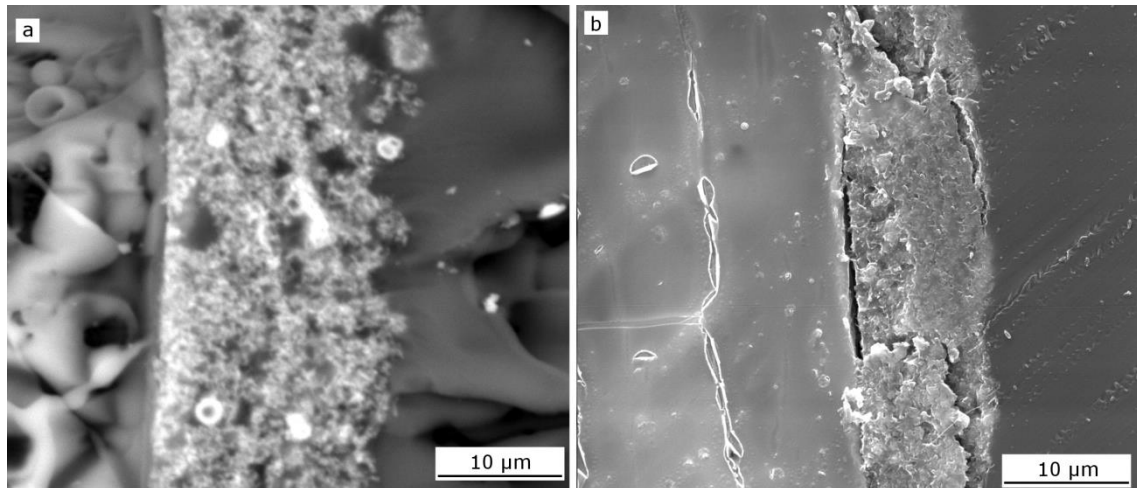


Abbildung 7-11: MEA\_kar\_lang vor (a) und nach (b) dem 120 Stunden Dauertest.

Auf den ersten Blick ist bereits zu beobachten, dass die Elektrode nach dem Test dichter ist als vor dem Test. Bei gleicher Vergrößerung sind vor dem Test deutlich Poren sichtbar. Diese sind nach dem Test nicht mehr vorhanden. Besonders deutlich wird dies an der Dicke der Elektrode. Diese hat sich von  $20,6 \pm 1 \mu\text{m}$  auf  $9,7 \pm 0,9 \mu\text{m}$  verringert. Da bei der Dauer dieses Tests noch nicht mit deutlicher Kohlenstoffkorrosion zu rechnen ist, ist die wahrscheinlichste Ursache dieser Dickenabnahme der Anpressdruck innerhalb der Zelle. Dieser kann zu einer irreversiblen Verdichtung der Zelle führen. Eine Untersuchung dieser Elektrode nach dem Brennstoffzellentest mittels slice&view könnte weitere Erkenntnisse über die Struktur der Elektrode im Betrieb liefern. Ähnliche Untersuchungen haben bereits Schulenburg et al. an kommerziellen Katalysatorschichten durchgeführt [68]. Dabei konnten sie mittels FIB-SEM nachweisen, dass nach 1000 Start-Stop-Zyklen der Anteil an kleinen Poren (20- 40 nm) gegenüber der nicht getesteten Kathode deutlich zugenommen hat. Allerdings konnten sie nach einem Alterungsprotokoll mit Potentialen zwischen 600 mV und OCV (je 10 s) nur eine geringfügige Änderung der Poren feststellen. Schulenburg et al. machten allerdings keine Aussage über den verwendeten Anpressdruck, weshalb es nicht möglich ist Vergleiche anzustellen.

---

## 7.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

- Die LbL-Elektroden aus Pt-PANI und Pt-CNT zeigen eine horizontale Schichtstruktur parallel zur Membran, sind dabei aber inhomogener als eine Referenzelektrode aus kommerziellem Katalysator.
- Für PANI<sub>lang</sub> und PANI<sub>kurz</sub> konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Morphologie des Trägermaterials während des Sprühprozesses erhalten geblieben ist und dass die Platin-Nanopartikel auf der Oberfläche dieser Materialien angesiedelt sind.
- Eine genaue Aussage über die Struktur der PANI-CNT-LbL-Elektroden kann nicht getroffen werden, da die beobachteten Schichtdicken auch durch die Probenpräparation beeinflusst werden können.
- Bei Herstellung der MEAs aus karbonisiertem PANI ist die Trägermorphologie ebenfalls erhalten geblieben. Die Elektroden haben annähernd gleiche Schichtdicken ( $\sim 20\ \mu\text{m}$ ), sind aber ebenfalls weniger homogen als eine Referenzelektrode.
- Die ersten Beobachtungen der 3D-slice&view-Rekonstruktion bezüglich Partikelform und spezifischer Oberfläche stimmen mit den zuvor gemachten Beobachtungen überein. Zusätzlich konnte der Porenraum veranschaulicht und Unterschiede in diesem erkannt werden.
- Die statistische Auswertung der Rekonstruktionen zeigt signifikante Unterschiede in den Porenstrukturen. Die Elektrode aus den langen Fasern enthält mehr große Poren ( $>500\ \text{nm}$ ). Im Mittel sind die Poren um den Faktor 1,5 größer. Zusätzlich konnte eine lokale Tortuositätsverteilung für den Faser- und den Porenraum erstellt werden. Die hierbei festgestellten Unterschiede sind gering.
- Erste Untersuchungen einer Elektrode nach dem Brennstoffzellentest weisen auf eine deutliche Verdichtung der Elektrodenstruktur hin.

---

## 8. Schlussfolgerung und Ausblick

---

Im Mittelpunkt der vorgelegten Arbeit stand die Weiterentwicklung des traditionellen Aufbaus von Gasdiffusionselektroden und der entsprechenden Präparationsverfahren unter Einbeziehung chemischer und materialwissenschaftlicher Konzepte. Um dies zu erreichen mussten chemisch identische Trägermaterialien hergestellt werden, deren Morphologie gezielt variiert werden konnte. Hierzu wurden Polyanilin und karbonisiertes Polyanilin verwendet, deren Synthese und Charakterisierung in Kapitel 5 beschrieben ist. Aus diesen Trägern wurden verschiedene horizontal strukturierte Kathoden für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen hergestellt und getestet. Zusätzlich wurden auch vom Projektpartner hergestellte CNT mit einem höheren Verzweigungsgrad eingesetzt. Hierdurch wurde eine Vernetzung der beiden Strukturierungsansätze erzielt. Abhängig von der Morphologie des Trägermaterials wurden bei ansonsten identischer Präparation verschiedene Leistungen im Brennstoffzellenbetrieb gemessen. Um eine Korrelation der elektrischen Leistung mit der Struktur der Elektrode zu erzielen wurden die Elektroden mit verschiedenen elektronenmikroskopischen Techniken untersucht. Ausgehend von 2D-Informationen wurde mittels FIB-SEM slice&view eine 3D-Rekonstruktion von zwei ausgewählten Elektroden vorgenommen. Diese Daten stellen erstmals einen direkten Zusammenhang zwischen der Leistung verschiedener Kathoden und deren Struktur her.

Die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Kapitel wurden bereits am Ende des jeweiligen Kapitels zusammengefasst. An dieser Stelle werden die Ergebnisse nochmals aufgegriffen und miteinander in Beziehung gestellt.

Die Oberfläche des Trägermaterials hat einen starken Einfluss auf die Abscheidung von Platin-Nanopartikeln [4], [48], daher war es von besonderer Bedeutung chemisch identische Trägermaterialien herzustellen.

Durch eine geringfügige Variation der Synthesebedingungen konnte PANI reproduzierbar in drei verschiedenen Morphologien hergestellt werden. Es wurden lange Fasern ( $l < 1 \mu\text{m}$ ,  $d \sim 200 \text{ nm}$ ), kurze Fasern ( $l \sim 400 \text{ nm}$ ,  $d \sim 80 \text{ nm}$ ) und granulares PANI mit einer blumenkohlartigen Struktur ( $d \sim 400 \text{ nm}$ ) erzeugt. Die chemische Identität wurde mittels FT-IR, Elementaranalyse und Untersuchung der Produktgase von TGA-Messungen gezeigt. Durch die Reduktion von Hexachloroplatinsäure mit Ameisensäure konnte eine homogene Platinbeladung mit Nanopartikeln im Größenbereich von 2 nm auf diesen drei PANI-Materialien erreicht werden. Außer der Morphologie der Träger konnte kein Unterschied in diesen geträgerten Katalysatoren festgestellt werden.

Die so erzeugten PANI-Träger wurden in drei verschiedenen Ansätzen zu Kathoden für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen verarbeitet.

Im ersten Ansatz wurden aus ihnen abwechselnd mit kommerziellen CNT Mehrschichtelektroden hergestellt. Die CNT steigern dabei die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode. Außerdem ermöglicht erst die Verwendung von zwei Trägern mit verschiedener Morphologie eine horizontale Strukturierung. Um einen Einfluss der Platinabscheidung auf die CNT auszuschließen wurden diese in einer einzigen Synthese mit Platin beladen. Die

---

Herstellung der Kathoden erfolgte hierbei über ein weiterentwickeltes LbL-Verfahren, ausgehend vom fast-spray-Verfahren von Wolz [18].

Die Nafion<sup>®</sup>-freien Mehrschicht-Kathoden aus PANI und CNT zeigten nach einer Aktivierungsprozedur im Dauertest von 5 Tagen eine stetige Zunahme der Maximalleistung. Dabei unterschieden sich die erzielten Maximalleistungen für die verschiedene Morphologie der verwendeten PANI signifikant. Die höchste Maximalleistung zeigte die Kathode mit den kurzen PANI-Fasern (144,9 mW/cm<sup>2</sup>), darauf folgte die Maximalleistung der Kathode aus dem granularen PANI (122,6 mW/cm<sup>2</sup>); die geringste Maximalleistung zeigte die Kathode aus den langen PANI-Fasern (112,3 mW/cm<sup>2</sup>). Die Struktur dieser Kathoden wurde mittels TEM-Dünnschnitten in Epoxid-Harz untersucht. Hierbei konnte der schichtartige Aufbau der Elektrode eindeutig beobachtet werden, außerdem war die Form der eingesetzten Materialien wiederzuerkennen. Gleichzeitig wurden allerdings auch große Poren in der Elektrode festgestellt, die eine deutlich größere Ausdehnung parallel zur Membran als senkrecht zu dieser hatten ( $l_{\text{parallel}}$  bis zu 8  $\mu\text{m}$ ,  $l_{\text{senkrecht}}$  maximal 1,8  $\mu\text{m}$ ). Für die MEA aus den kurzen PANI-Fasern wurde mit  $12 \pm 2 \mu\text{m}$  die geringste Elektrodendicke und damit auch die geringste Dicke der einzelnen Bi-Layer (300 nm) bestimmt. Gleichzeitig zeigte diese Probe auch die kleinsten Poren und eine homogenere Struktur als die beiden anderen Proben. Bereits 1991 stellten Wilson und Gottesfeld [53] fest, dass eine optimale Brennstoffzellenelektrode gleichmäßig und dünn ist und eine passende Verteilung an Ionomer und geträgertem Katalysator hat. Da PANI in diesen Elektroden sowohl die Aufgabe des Ionomers als auch des Trägers übernimmt, kann in diesem Punkt von einem passenden Verhältnis ausgegangen werden.

Offensichtlich hat die Größe der einzelnen Fasern einen Einfluss auf die Leistung der Elektrode. Die langen Fasern sind sowohl dicker als auch länger als die kurzen Fasern oder das granulare Material. Daher kann es dazu kommen, dass dieses Material keine geschlossene Schicht ausbildet, was eine schlechtere Ionenleitung zur Folge hat. Die aus diesem Material erzeugten Schichten werden dicker und inhomogener, auch dies beeinflusst die Performance negativ. Daher zeigt diese Elektrode auch die geringste Leistung.

Obwohl die genaue Strukturaufklärung dieser Elektroden durch das Aufquellen im Harz nicht möglich war, konnte dennoch ein erster Vergleich zu anderen Arbeiten aufgestellt werden [60]. Die in dieser Arbeit erstellten Einzelschichten sind deutlich dicker, als dies in der Literatur bei vergleichbaren Systemen berichtet wurde. Hierdurch kann der Anteil an der Dreiphasengrenze innerhalb der Elektrode verringert werden. Eine weitere Optimierung dieses Systems ist durch eine Anpassung der Einzelschichtdicken möglich. Dabei bietet es sich an die kurzen PANI-Fasern zu verwenden, da diese von den untersuchten Materialien die dünnsten Einzelschichten erzeugen können und dabei ein geschlossenes Netzwerk ausbilden.

Ein zweiter Ansatz der Elektrodenpräparation diene zur Vernetzung mit dem Strukturierungsansatz des Projektpartners. Hierzu wurden von diesem hergestellte SCNT mit Platin beladen und gemeinsam mit langen PANI-Fasern zu einer LbL-Kathode verarbeitet. Diese zeigte eine um den Faktor 3 höhere Maximalleistung als eine LbL-



---

Kathode, die aus nicht verzweigten CNT bestand. Offensichtlich wurde allerdings durch die Erzeugung der SCNT auf den CNT auch die Oberfläche verändert, so dass bei der Platinbeladung unterschiedlich große Nanopartikel erzeugt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich festzustellen, inwieweit die Leistung durch die Struktur der SCNT beeinflusst wurde. Dennoch ist dies die erste Arbeit, die zeigt, dass auch SCNT als Trägermaterial in Brennstoffzellen verwendet werden können und diese eine weitere Leistungssteigerung ermöglichen.

Im dritten Ansatz wurde die Struktur von auf Kohlenstoff basierenden Trägermaterialien untersucht. Hierzu wurden aus PANI durch Karbonisieren stickstoffdotierte Kohlenstoffträger hergestellt. Da eine homogene Platinbeladung des karbonisierten Materials nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde diese vor dem Karbonisieren durchgeführt, so dass mit 20 Gew.% Platin beladene Katalysatoren gewonnen wurden. Überraschenderweise zeigten die Platin-Nanopartikel bei der Wärmbehandlung bis 1000 °C kaum Partikelwachstum.

Die Stickstoffdotierung des Kohlenstoffträgers ist als effektive Methode zur Steigerung der Alterungsbeständigkeit von PEM-Brennstoffzellenkatalysatoren bekannt, gleichzeitig erhöht diese Dotierung die Aktivität gegenüber der ORR [41], [42], [50]. Durch Simulationen konnte Groves eine Wechselwirkung zwischen einzelnen Platinatomen und dem im Graphitgitter enthaltenen Stickstoff zeigen [51]; ein experimenteller Nachweis dieser Wechselwirkung fehlt allerdings noch. In der vorliegenden Arbeit konnte bereits gezeigt werden, dass mit Platin karbonisiertes PANI neben der thermischen Stabilität auch unter elektrochemischen Alterungsbedingungen eine höhere Stabilität erzielt als Platin auf Vulcan XC72. Durch XPS-Messungen konnte eine Bindung der Platinatome an pyrrolische Stickstoffgruppen nachgewiesen werden. Weiterführende Messungen mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie sind geplant, die die Wechselwirkung zwischen den Stickstoffgruppen und dem Platin belegen sollen.

Aus den mit Platin karbonisierten PANI wurden Brennstoffzellenelektroden hergestellt. Dabei wurden wieder die drei verschiedenen Morphologien (lang, kurz und granular) verwendet. Zuerst war es möglich zu zeigen, dass bei Verwendung eines LbL-Herstellungsprozesses mit Nafion<sup>®</sup> eine bessere Leistung als durch eine klassische Präparation mittels Airbrushen von nur einer Tinte erzielt werden kann. Dieses Ergebnis entspricht den Beobachtungen von Zils et al. an Anoden aus kommerziellen rußgeträgerten Katalysatoren [67]. Daher wurde die Untersuchung des Morphologie-Einflusses an Mehrschicht-Kathoden durchgeführt. Dabei zeigte die Zelle mit der Kathode aus langen Fasern mit 83,6 mW/cm<sup>2</sup> die höchste Maximalleistung. Bei Verwendung der kurzen Fasern wurden 77,4 mW/cm<sup>2</sup> und mit dem granularen Material 63,5 mW/cm<sup>2</sup> erzielt. Die Charakterisierung der Dünnschnitte dieser Proben zeigte, dass aus allen Materialien homogene Elektroden mit einer Schichtdicke im Bereich von 20 µm erstellt wurden. Die Morphologie der eingesetzten Träger war in den Elektroden wiedererkennbar.

---

Zur genaueren Charakterisierung wurden zwei der Proben (kurz und lang) mittels FIB-SEM slice&view untersucht. Dabei wurde jeweils ein ca.  $4 \times 4 \times 4 \mu\text{m}$  großes Volumen rekonstruiert. Damit ist das untersuchte Volumen deutlich größer als dies in anderen Veröffentlichungen der Fall war [67], [68], [70]. Zuerst konnte festgestellt werden, dass auch die aus der Rekonstruktion ermittelte spezifische Oberfläche für die Elektrode aus den kurzen Fasern größer war als die der Elektrode aus den langen Fasern. Die Gesamtporosität beider Proben unterschied sich kaum ( $\sim 65\%$ ). Optisch konnte zunächst ein Unterschied in der Porenstruktur der beiden Proben ausgemacht werden. Durch eine Analyse der Sehnenlängen innerhalb der Faser- und der Porenräume konnte dieser Unterschied bestätigt werden. Die Elektrode aus den langen Fasern bildet mehr große Poren ( $> 500 \text{ nm}$ ), der Mittelwert der Poren dieser Probe ist um den Faktor 1,5 größer als der der Elektrode aus den kurzen Fasern. Durch diese größeren Poren ist offensichtlich das Wassermanagement innerhalb der Elektrode verbessert, so dass mehr katalytisch aktive Zentren erreicht werden können. Um dies zu belegen sind in Kooperation Simulationen der Wasserentstehung und des Wassertransportes sowie des Produkttransportes innerhalb der Elektrode geplant. Hierdurch werden neue Erkenntnisse erhofft, die es erlauben in Zukunft die Struktur der Elektroden noch gezielter zu beeinflussen um somit die Effizienz und die Platinausnutzung von PEM-Brennstoffzellen weiter zu verbessern.

---

# Teil IV

## Anhang

---

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle (nach [7]) mit Veranschaulichung der ablaufenden Prozesse. (1) Transport der Reaktanden, (2) elektrochemische Reaktion, (3) Ionen- und Elektronenleitung, (4) Abtransport der Reaktionsprodukte.....	6
Abbildung 2-2: Theoretischer Brennstoffzellenwirkungsgrad im Vergleich zum Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses in Abhängigkeit der Temperatur ( $T_{\text{niedrig}} = 300 \text{ K}$ ). 8	
Abbildung 2-3: Strukturformel von Nafion® .....	11
Abbildung 2-4: Eingefärbte Darstellung eines Elektrodendünnschnittes (weiß = Pore; schwarz = Katalysator), Inset: TEM-Aufnahme eines Agglomerats des verwendeten Trägers (Vulkan XC 72) [38]. .....	14
Abbildung 2-5: Erste und 30. Aufnahme einer eigenen FIB-SEM Probe. Der markierte Probenbereich ist in beiden Bildern vorhanden, allerdings leicht verschoben. ....	20
Abbildung 3-1: Änderung der Temperatur (Rechtecke) und des pH-Wertes (Kreise) bei der Oxidation von 0,2 M Anilin mit 0,25 M Ammoniumperoxodisulfat in (a) 0,1 M Schwefelsäure, (b) Wasser (aus [82]). .....	23
Abbildung 3-2: Modifikationen des Kohlenstoffs. (a) Diamant, (b) Graphit, (c) amorph (Ruß), (d) Fulleren, e) CNT (nach [98]). .....	27
Abbildung 3-3: Eigenschaften der CNT (nach [100]). .....	28
Abbildung 4-1: Pulverdiffraktogramm von OCNT-Pt mit eingezeichneter Reflexlage bei Molybdän-Strahlung. ....	40
Abbildung 4-2: Erste und letzte Aufnahme des slice&view-Prozesses. (a) FIB-Aufnahme vor Start des slice&view, (b) dazugehörige SEM-Aufnahme. (c) FIB-Aufnahme nach 400 Schnitten. ....	44
Abbildung 4-3: Brennstoffzellenteststand. In der Mitte befindet sich die vergoldete Messzelle im Quickconnect Teststand. Von den beiden Befeuchtern gehen die Heizschläuche in die Messzelle. Unten rechts steht der Potentiostat für in-Situ ZV-Messungen. ....	49
Abbildung 5-1: Flussdiagramm der vorliegenden Arbeit. ....	53
Abbildung 5-2: PANI in unterschiedlicher Morphologie. Lange Fasern in 0,4 M Essigsäure (a und d), kurze Fasern in 1 M Schwefelsäure (b und e) und granulares Material in 0,1 M Schwefelsäure synthetisiert (c und f). ....	54
Abbildung 5-3: FT-IR-Absorptionsspektren der drei PANI mit unterschiedlicher Morphologie. ....	56
Abbildung 5-4: TEM- und XRD-Untersuchungen von Pt-PANI_lang. (a) TEM-Überblick über eine Faser, (b) TEM-Detailaufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung. ....	59
Abbildung 5-5: TEM- und XRD-Untersuchungen von Pt-PANI_kurz. (a) TEM-Überblick über ein Faserbündel, (b) TEM-Detailaufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung. ....	60

---

Abbildung 5-6: TEM- und XRD-Untersuchung von Pt-PANI_gran. (a) TEM-Überblick über ein Partikelagglomerat, (b) TEM-Detailaufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung.....	60
Abbildung 5-7: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von bei 750 °C karbonisiertem PANI: lang (a und d), kurz (b und e) und granular (c und f).....	61
Abbildung 5-8: Totalionenstrom der drei verschiedenen PANI. Inset: idealtypischer Totalionenstrom bei vergleichbaren Versuchen. ....	63
Abbildung 5-9: Auswertung der FT-IR-Messungen von PANI_gran. (a) 3D-Übersichtsdarstellung, (b) Spektren bei einzelnen Temperaturen, bei denen eine hohe Intensität von Gasbanden beobachtet wurde. ....	64
Abbildung 5-10: TGA-Auswertung der drei unterschiedlichen PANI mit ausgewählten FT-IR-Banden und MS-Daten.....	65
Abbildung 5-11: Vergleich des Karbonisierungsverhaltens von PANI mit und ohne Platin beladen.....	68
Abbildung 5-12: HRTEM-Aufnahmen von Pt-PANI_lang_750.....	69
Abbildung 5-13: Vergrößerter (111) und (200) XRD-Reflex. (a) Fit mit einer Pt-Phase, (b) Fit mit zwei Pt-Phasen. schwarz: Messdaten, rot: Fit; blau Differenzplot. Bei Verwendung von zwei Platinphasen ist ein guter Fit möglich, wurde nur eine verwendet nicht.....	71
Abbildung 5-14 (a-c): Pt20%_C nach der Wärmebehandlung bei 750 °C. In der Probe sind sowohl kleine (~2,5 nm) als auch große (> 10 nm) Nanopartikel zu finden. ....	71
Abbildung 5-15: ZV-Alterung in 0,1 M HClO <sub>4</sub> für (a) Pt-PANI_750, (b) PANI_750, (c) Differenz von a und b, (d) Pt-C. Der 500., 1000., 3000. und 5000. Zyklus ist jeweils dargestellt. Die Pfeile deuten steigende Zyklenzahl an. ....	72
Abbildung 5-16: TEM-Untersuchungen nach den Alterungsexperimenten. (a) Pt-C; (b) Pt-PANI_750. ....	73
Abbildung 5-17: XPS-Übersichtsspektrum von PANI_750 und Pt-PANI_750 vor und nach der Messung der langen Detailspektren. Zusätzlich ist in blau die Differenz der beiden Spektren dargestellt.....	75
Abbildung 5-18: XPS-Spektren von (a) N 1s-Kante von Pt-PANI_750 und PANI_750. (b) Pt 4f-Kante von Pt-PANI_750 und Pt-C. ....	77
Abbildung 5-19: ZV-Messungen der OCNT und der SCNT. Die SCNT zeigen eine größere elektrochemische Doppelschicht [Pei Wang; persönliche Korrespondenz]. ....	80
Abbildung 5-20: (a) OCNT vor einem zweiten CVD-Prozess. (b) SCNT nach dem CVD-Prozess. ....	80
Abbildung 5-21: TEM- und XRD-Untersuchung von Pt-CNT. (a) TEM-Überblick über ein Partikelagglomerat, (b) TEM-Detail Aufnahme, (c) Histogramm der Pt-Partikelgrößenverteilung, (d) Röntgendiffraktogramm mit Rietveldverfeinerung.....	81
Abbildung 6-1: Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinie vom Anpressdruck. ....	83
Abbildung 6-2: Verlauf der Maximalwerte von Leistungsdichte, Spannung und Stromdichte für MEA_LbL_kurz in den ersten 10 Zyklen nach dem jeweiligen Aktivierungsschritt..	84

Abbildung 6-3: Maximalwert der Leistungsdichte gegen Zyklenzahl für MEA_LbL_kurz nach den jeweiligen Aktivierungsschritten (80 Zyklen). ....	85
Abbildung 6-4: LbL-MEA vor (a) und nach (b) dem Aktivierungsschritt. Die Kantenlänge ist um ca. 10% (= 0,5 mm) gestiegen. ....	86
Abbildung 6-5: Maximalleistung gegen die Zyklenzahl von drei LbL-MEAs mit Pt-PANI mit unterschiedlicher Morphologie und kommerziellen CNT mit Platinbeladung. ....	87
Abbildung 6-6: Einfluss der Präparationsmethode auf die Maximalleistung der Brennstoffzelle. ....	89
Abbildung 6-7: Einfluss der Morphologie des Trägermaterials auf die Leistung von LbL-Kathoden. ....	90
Abbildung 6-8: Polarisations- und Leistungsdichte-Kurven des 80. Messzyklus der drei unterschiedlichen LbL-MEAs. ....	90
Abbildung 6-9: Maximalleistung gegen die Zyklenzahl der beiden LbL-MEAs mit unterschiedlichen CNT und Pt-PANI_lang. ....	91
Abbildung 6-10: MEA-OCNT nach dem Brennstoffzellentest. (a) Die MEA zeigt nach dem Test ein Abblättern der Kathode (rote Pfeile). (b) In der Aufbewahrungstüte sind die Kathodenstücke deutlich neben den GDL zu sehen. ....	92
Abbildung 7-1: Dünnschnitt von MEA_gran im REM. (a) Übersichtsaufnahme, (b und d) Anode, (c und e) LbL-Kathode. ....	95
Abbildung 7-2: Dünnschnitte der LbL-MEAs kurz (a, c, e) und lang (b, d, f) in verschiedenen Vergrößerungen. ....	97
Abbildung 7-3: (a, c und e) Querschnitte der Kathoden aus Trägermaterialien mit unterschiedlicher Morphologie und dazugehörige horizontale Betrachtung der MEA (b, d und f). (a+ b) lang, (c+ d) kurz, (e+ f) granular. In den Querschnitten befindet sich die Membran jeweils am linken Bildrand. ....	99
Abbildung 7-4: Darstellung von orthogonalen Schnitten der beiden rekonstruierten MEAs. (a) MEA_lang, (b) MEA_kurz. ....	100
Abbildung 7-5: Perspektivische 3D-Rekonstruktion der Kathode von MEA_lang. ....	102
Abbildung 7-6: Perspektivische 3D-Rekonstruktion der Kathode von MEA_kurz. ....	103
Abbildung 7-7: Darstellung der Porenverteilung innerhalb der rekonstruierten MEAs mittels einer Farbkarte. (a) MEA_lang, (b) MEA_kurz. ....	104
Abbildung 7-8: Sehnenlängenverteilung des Faserraums von MEA_kurz und MEA_lang. ....	105
Abbildung 7-9: Sehnenlängenverteilung des Porenraums von MEA_kurz und MEA_lang. ....	106
Abbildung 7-10: Gegenüberstellung der Tortuositätsverteilungen des Porenraums. (a) und des Faseranteils (b) für MEA_lang und MEA_kurz. ....	107
Abbildung 7-11: MEA_kar_lang vor (a) und nach (b) dem 120 Stunden Dauertest. ....	109
Schema 2-1: Polarisationskennlinie mit Veranschaulichung der Verlustmechanismen. ....	9
Schema 2-2: Polarisationskurve mit Veranschaulichung der Anteile der Überspannungen an den einzelnen Bestandteilen der MEA (nach [20]). ....	10
Schema 2-3: Wassertransport in der PEM-Brennstoffzelle (nach [5]). ....	11



---

Schema 2-4: Aufbau einer PEM- Brennstoffzellenelektrode mit Vergrößerung der Dreiphasengrenze. ....	13
Schema 2-5: Degradationsmechanismen von Platin auf Rußträgern während des Brennstoffzellenbetriebs (nach [47]). ....	16
Schema 3-1: oben: PANI bestehend aus reduzierter und oxidierte Wiederholungseinheit; unten: durch Protonierung erzeugte Emeraldinsalz-Form (nach [79]). ....	22
Schema 3-2: Oxidation von Anilin mit Ammoniumperoxodisulfat in wässrigem, saurem Medium erzeugt PANI-Hydrogensulfat, Schwefelsäure und Ammoniumsulfat (aus [82]). ....	23
Schema 3-3: Prozesse während des Karbonisierens von PANI: während des Erhitzens im Inertgas bildet PANI (1) phenazinähnliche Vernetzungen (2) mit Nitril-Anteil (3) aus (aus [96]). ....	25
Schema 3-4: Typische Stickstoffgruppen in stickstoffdotierten Kohlenstoffen. (a) Pyridin, (b) Pyrrol oder Pyridon und (c) Quinolizinium (aus [97]). ....	26
Schema 3-5: Aufbau eines CVD-Prozesses. Ein beliebiges Substrat wird im Ofen einem Gasfluss ausgesetzt. ....	29
Schema 4-1: Temperaturverlauf des Heizprogramms bei den Karbonisierungsexperimenten. ....	35
Schema 4-2: Herstellung der Mehrschichtelektroden. Mit einer Airbrushpistole werden abwechselnd bestimmte Volumina der Tinten aufgesprüht, dazwischen erfolgt ein Spülschritt. ....	37
Schema 4-3: Prinzipielle Anordnung im FIB-SEM. Die Elektronenquelle steht senkrecht im Gerät, die Ionenquelle ist mit einem Winkel von 52 ° angebracht. Die Probe kann im euzentrischen Punkt rotiert werden. ....	43
Schema 4-4: Positionierung des Schnittfensters in der Probe. ....	43
Schema 4-5: Seitenansicht der Probenvorbereitung für slice&view mit Orientierung der Strahlen zur Probe. ....	44
Schema 4-6: Vereinfachte Darstellung des Vorgehens zur Bestimmung der CLD mit 3 Punkten und je 12 Vektoren (nach [121]). ....	46
Schema 4-7: (a) Schematischer Aufbau einer ZV-Zelle mit Veranschaulichung der Strom/Spannungsmessung, (b) vorgegebene Spannung, (c) beispielhaftes Strom-Spannungsdiagramm einer Pt-Probe. ....	48
Schema 5-1: Vorgehen zur Herstellung von SCNT [Pei Wang; persönliche Korrespondenz]. ....	79

---

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 2-1: Überblick über die am weitesten verbreiteten Brennstoffzellentypen (nach [5]).	5
Tabelle 5-1: Einfluss der Probenvorbereitung auf das Ergebnis der Elementaranalyse von PANI_kurz, (C, H, N und S; O durch Differenzbildung).	56
Tabelle 5-2: Elementaranalyse der unterschiedlichen PANI-Materialien, Sauerstoff durch Differenzbildung.	57
Tabelle 5-3: BET-Oberflächen der verschiedenen PANI-Materialien.	58
Tabelle 5-4: Elementaranalyse der bei 750 °C karbonisierten PANI-Materialien.	62
Tabelle 5-5: Platinpartikelgröße auf kurzen PANI-Fasern bei verschiedenen Temperaturen.	70
Tabelle 5-6: Platin-Partikelgröße vor und nach dem Heizexperiment auf PANI_kurz und kommerziellen Kohlenstoffträgern.	70
Tabelle 5-7: Aus dem XPS-Übersichtsscan bestimmte massenprozentuale Zusammensetzung der Proben.	76
Tabelle 5-8: Maxima der Einzelspezies, prozentualer Flächenanteil am Gesamtpeak und Anteil der Spezies an der Gesamtprobe.	77
Tabelle 5-9: Partikelgröße der Platin-Nanopartikel und BET-Oberfläche der karbonisierten PANI.	78
Tabelle 7-1: Gegenüberstellung der durch die 3D-Rekonstruktion erhaltenen Eigenschaften der Elektroden.	104

---

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

APS	Ammoniumperoxodisulfat
BET	Brunauer-Emmett-Teller (-Analyse)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren, engl. carbon nano tubes
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, engl. chemical vapor deposition
DE	deionisiert
ECSA	elektrochemisch aktive Oberfläche, engl. electrochemically active surface area
FIB	fokussierter Ionenstrahl, engl. focused ion beam
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GDL	Gasdiffusionslage, engl. gas diffusion layer
HOR	Wasserstoffoxidiationsreaktion, engl. hydrogen oxidation reaction
LbL	Layer-by-Layer
MEA	Membran-Elektrodeneinheit, engl. membrane electrode assembly
MS	Massenspektroskopie
OCV	offene Klemmspannung, engl. open circuit voltage
OCNT	original CNT
ORR	Sauerstoff-Reduktionsreaktion, engl. oxygen reduction reaction
PANI	Polyanilin
PEM	Polymer Elektrolyt Membran
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskop, engl. scanning electron microscope
RHE	reversible Wasserstoffelektrode, engl. reversible hydrogen electrode
ROI	engl. region of interest
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung, engl. small angle X-ray scattering
SCNT	secondary CNT
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPB	Dreiphasengrenze, engl. triple phase boundary
ZV	Zyklische Voltammetrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgenbeugung, engl. X-Ray diffraction

---

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] D. Bundestag, “Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien-EEG,” *Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 25. Oktober 2008 (BGBl. I S. 2074)*, das zuletzt durch Art.5 des Gesetzes vom 20. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2730) geändert wurde.
  - [2] KIT - Karlsruher Institut für Technologie <http://www.kit.edu/kooperieren/H2shuttle.php>,” 2013. [Online]. Available: <http://www.kit.edu/kooperieren/H2shuttle.php>. [Accessed: 15-Jul-2013].
  - [3] Clean Energy Partnership, “2013. [Online]. Available: <http://www.cleanenergypartnership.de>. [Accessed: 15-Jul-2013].
  - [4] G. Sevjiduren, S. Zils, S. Kaserer, A. Wolz, F. Ettingshausen, D. Dixon, A. Schoekel, C. Roth, P. Altantsog, D. Sangaa, and C. Ganzorig, “Effect of Different Support Morphologies and Pt Particle Sizes in Electrocatalysts for Fuel Cell Applications” *J. Nanomaterials*, vol. 2010, pp. 1–9, 2010.
  - [5] J. Larminie, A. Dicks, and M. McDonald, *Fuel cell systems explained*, 2. ed. Weinheim: Wiley, 2003, p. 308.
  - [6] C. Bernay, M. Marchand, and M. Cassir, “Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications” *J. Power Sources*, vol. 108, pp. 139–152, 2002.
  - [7] R. O’Hayre, S. Cha, W. Colella, and F. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2006, p. 546.
  - [8] X. Li and I. Sabir, “Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 359–371, Mar. 2005.
  - [9] H. Butsch, “Entwicklung neuartiger Gasdiffusionslagen (GDL) und von Methoden zu deren Charakterisierung” Dissertation, TU Darmstadt, 2012.
  - [10] C. Lim and C. Y. Wang, “Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 24, pp. 4149–4156, Sep. 2004.
  - [11] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, and M. D. Pritzker, “On the role of the microporous layer in PEMFC operation” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 3, pp. 576–579, Mar. 2009.
  - [12] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2003.
  - [13] C. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. Marques, E. Marques, H. Wang, and J. Zhang, “A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction” *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 15, pp. 4937–4951, Jun. 2008.
-

- 
- [14] S. Maldonado and K. J. Stevenson, "Influence of nitrogen doping on oxygen reduction electrocatalysis at carbon nanofiber electrodes" *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 10, pp. 4707–4716, Mar. 2005.
- [15] A. Wolz, "Nanostrukturierte PEM-Brennstoffzellenelektroden aus alternativen Materialien" Dissertation, TU Darmstadt, 2014.
- [16] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, and Y. Yan, "Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell" *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 154–159, Jul. 2006.
- [17] J. Suffner, S. Kaserer, H. Hahn, C. Roth, and F. Ettingshausen, "Sb-Doped SnO<sub>2</sub> Hollow Spheres Offering Micro- and Nanoporosity in Fuel Cell Electrode Structures" *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 648–654, Jul. 2011.
- [18] A. Wolz, S. Zils, M. Michel, and C. Roth, "Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating" *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 8162–8167, Dec. 2010.
- [19] A. Wolz, M. Michel, F. Ettingshausen, F. Scheiba and C. Roth, "Using layer-by-layer assembly of polyaniline fibers in the fast preparation of high performance fuel cell nanostructured membrane electrodes" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 25, pp. 3796–3801, Jul. 2008.
- [20] R. K. Shah, *Fuel Cell Science and Technology*, 1st ed. New Deli: Springer, Anamaya Publishers, 2007.
- [21] DuPont, "Nafion® Membranes, Extrusion-Cast," 2009.
- [22] K. Broka and P. Ekdunge, "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell" *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, pp. 117–123, 1997.
- [23] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen, "Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes" *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 1, pp. 75–83, Jan. 2008.
- [24] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, pp. 2334–2342, 1991.
- [25] M. Ji and Z. Wei, "A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells" *Energies*, vol. 2, no. 4, pp. 1057–1106, Nov. 2009.
- [26] T. V Nguyen and R. E. White, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 8, 1993.
- [27] Z. H. Wang, C. Y. Wang, and K. S. Chen, "Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells," vol. 94, pp. 40–50, 2001.
- [28] L. You and H. Liu, "A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells" vol. 45, pp. 2277–2287, 2002.
-

- 
- [29] T. Fuller and J. Newman, "Water and thermal management in solid polymer electrolyte fuel cells" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 5, pp. 1218–1225, 1993.
- [30] P. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, C. Hartnig, I. Manke, and J. Scholta, "Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells" *J. Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5250–5255, Jun. 2011.
- [31] T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle, and S. Thiele, "Modelling the water distribution within a hydrophilic and hydrophobic 3D reconstructed cathode catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell" *J. Power Sources*, vol. 227, pp. 260–266, Apr. 2013.
- [32] P. K. Das, X. Li, and Z.-S. Liu, "Analysis of liquid water transport in cathode catalyst layer of PEM fuel cells" *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 2403–2416, Mar. 2010.
- [33] R. O'Hayre, D. M. Barnett, and F. B. Prinz, "The Triple Phase Boundary" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 2, p. A439, 2005.
- [34] S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko, and J. A. Appleby, "High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells — electrode kinetics and mass transport" *J. Power Sources*, vol. 36, no. 3, pp. 299–320, 1991.
- [35] A. Fischer, J. Jindra, and H. Wendt, "Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells" *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 277–282, 1998.
- [36] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes" *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 61–76, May 2004.
- [37] F. Scheiba, N. Benker, U. Kunz, C. Roth, and H. Fuess, "Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells" *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 273–280, Mar. 2008.
- [38] F. Scheiba, "Electrode structures of polymere electrolyte fuel cells (PEFC)" Dissertation, TU Darmstadt, 2009.
- [39] S. Sharma and B. G. Pollet, "Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review" *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 96–119, Jun. 2012.
- [40] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, and Y. Lin, "Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects" *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 1, p. 46, 2009.
- [41] R. Imran Jafri, N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, "Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell" *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 34, p. 7114, 2010.
- [42] S. Kundu, T. C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. van Dommele, J. H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, and M. Muhler, "Electrocatalytic Activity and Stability of Nitrogen-Containing Carbon Nanotubes in the Oxygen Reduction Reaction" *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 32, pp. 14302–14310, Aug. 2009.
-



- 
- [43] D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, and J. R. Dahn, "Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 12, p. A2309, 2005.
- [44] L. M. Roen, C. H. Paik, and T. D. Jarvi, "Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes" *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 1, p. A19, 2004.
- [45] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, and T. D. Jarvi, "Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 4, p. E125, 2004.
- [46] K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, and M. Arenz, "Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale" *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 8, pp. 1144–1147, Aug. 2008.
- [47] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell" *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 558–566, Sep. 2007.
- [48] E. Antolini, "Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 88, no. 1–2, pp. 1–24, Apr. 2009.
- [49] E. Antolini and E. R. Gonzalez, "Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts" *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 365, no. 1, pp. 1–19, Aug. 2009.
- [50] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, and Y. Gao, "Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, no. 1, pp. 89–99, Feb. 2008.
- [51] M. N. Groves, A. S. W. Chan, C. Malardier-Jugroot, and M. Jugroot, "Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping" *Chem. Phys. Lett.*, vol. 481, no. 4–6, pp. 214–219, Oct. 2009.
- [52] C. Jin, T. C. Nagaiah, W. Xia, B. Spliethoff, S. Wang, M. Bron, W. Schuhmann, and M. Muhler, "Metal-free and electrocatalytically active nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by coating with polyaniline" *Nanoscale*, vol. 2, no. 6, pp. 981–7, Jun. 2010.
- [53] M. S. Wilson and S. Gottesfeld, "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes" *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–7, Jan. 1992.
- [54] A. Taylor, E. Kim, V. Humes, J. Kizuka, and L. Thompson, "Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells" *J. Power Sources*, vol. 171, no. 1, pp. 101–106, Sep. 2007.
- [55] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites" *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, Aug. 1997.
- [56] T. R. Farhat and P. T. Hammond, "Fabrication of a 'Soft' Membrane Electrode Assembly Using Layer-by-Layer Technology" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 433–444, Feb. 2006.
-

- 
- [57] A. Izquierdo, S. S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, and G. Decher, "Dipping versus spraying: exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly" *Langmuir*, vol. 21, no. 16, pp. 7558–67, Aug. 2005.
- [58] K. More and S. Reeves, "TEM Specimen Preparation of Partially-Embedded Electrodes From Proton Exchange Membrane Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies" *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. S02, pp. 2104–2105, Aug. 2005.
- [59] A. Klok, F. von Stetten, R. Zengerle, and S. Kerzenmacher, "Strategies for the Fabrication of Porous Platinum Electrodes" *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 43, pp. 4976–5008, Nov. 2011.
- [60] A. Wolz, S. Zils, M. Michel, and C. Roth, "Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating" *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 8162–8167, Dec. 2010.
- [61] F. Ettingshausen, J. Kleemann, and A. Marcu, "Dissolution and migration of platinum in PEMFCs investigated for start/stop cycling and high potential degradation" *Fuel Cells*, vol. 11, no. 2, pp. 238–245, 2011.
- [62] F. Ettingshausen, J. Kleemann, M. Michel, M. Quintus, H. Fuess, and C. Roth, "Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks" *J. Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 899–907, Dec. 2009.
- [63] J.-F. Drillet, R. Dittmeyer, and K. Jüttner, "Activity and long-term stability of PEDOT as Pt catalyst support for the DMFC anode" *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, no. 11, pp. 1219–1226, Aug. 2007.
- [64] A. Celzard, J. Maréché, F. Payot, and G. Furdin, "Electrical conductivity of carbonaceous powders" *Carbon N. Y.*, vol. 40, pp. 2801–2815, 2002.
- [65] W. Wang, X. Chen, Q. Cai, G. Mo, L. S. Jiang, K. Zhang, Z. J. Chen, Z. H. Wu, and W. Pan, "In situ SAXS study on size changes of platinum nanoparticles with temperature" *Eur. Phys. J. B*, vol. 65, no. 1, pp. 57–64, Aug. 2008.
- [66] C. Ziegler, S. Thiele, and R. Zengerle, "Direct three-dimensional reconstruction of a nanoporous catalyst layer for a polymer electrolyte fuel cell" *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2094–2097, Feb. 2011.
- [67] S. Zils, M. Timpel, T. Arlt, A. Wolz, I. Manke, and C. Roth, "3D Visualisation of PEMFC Electrode Structures Using FIB Nanotomography" *Fuel Cells*, vol. 10, no. 6, pp. 966–972, Dec. 2010.
- [68] H. Schulenburg and B. Schwanitz, "3D imaging of catalyst support corrosion in polymer electrolyte fuel cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 14236–14243, 2011.
- [69] S. Thiele, R. Zengerle, and C. Ziegler, "Nano-morphology of a polymer electrolyte fuel cell catalyst layer - imaging, reconstruction and analysis" *Nano Res.*, vol. 4, no. 9, pp. 849–860, May 2011.
-

- 
- [70] T. Hutzenlaub, J. Becker, R. Zengerle, and S. Thiele, "How Coarsening the 3D Reconstruction of a Porous Material Influences Diffusivity and Conductivity Values" *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. F14–F17, Nov. 2012.
- [71] K. J. Lange, H. Carlsson, I. Stewart, P.-C. Sui, R. Herring, and N. Djilali, "PEM fuel cell CL characterization using a standalone FIB and SEM: Experiments and simulation" *Electrochim. Acta*, vol. 85, pp. 322–331, Dec. 2012.
- [72] T. Prill, K. Schladitz, D. Jeulin, M. Faessel, and C. Wieser, "Morphological segmentation of FIB-SEM data of highly porous media" *J. Microsc.*, vol. 250, no. 2, pp. 77–87, May 2013.
- [73] N. Otsu, "A threshold selection method from gray-level histograms" *Automatica*, vol. 20, no. 1, pp. 62–66, 1975.
- [74] S. Zils, "Elektronenmikroskopische Untersuchungen zum Wasserhaushalt in Brennstoffzellen" Dissertation, TU Darmstadt, 2011.
- [75] H. Letheby, "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline" *J. Chem. Soc.*, vol. 15, pp. 161–163, 1862.
- [76] X. Yu, Y. Li, N. Zhu, Q. Yang, and K. Kalantar-zadeh, "A polyaniline nanofibre electrode and its application in a self-powered photoelectrochromic cell" *Nanotechnology*, vol. 18, no. 1, p. 015201, Jan. 2007.
- [77] A. Petr, A. Neudeck, and L. Dunsch, "On the magnetic susceptibility of polyaniline – an alternative approach" *Chem. Phys. Lett.*, vol. 401, no. 1–3, pp. 130–134, Jan. 2005.
- [78] A. Macdiarmid, J.-C. Chiang, W. Huang, B. Humphrey, and N. L. D. Somasiri, "Polyaniline: Protonic Acid Doping to the Metallic Regime" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 125, no. 1, pp. 309–318, Apr. 1985.
- [79] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, and E. N. Konyushenko, "Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres" *Macromolecules*, vol. 41, no. 10, pp. 3530–3536, May 2008.
- [80] L. Brožová, P. Holler, J. Kovářová, J. Stejskal, and M. Trchová, "The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media" *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 3, pp. 592–600, Mar. 2008.
- [81] N. Chandrakanthi and M. A. Careem, "Thermal stability of polyaniline" *Polym. Bull.*, vol. 44, no. 1, pp. 101–108, Feb. 2000.
- [82] E. N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, and J. Prokeš, "Polyaniline nanotubes: conditions of formation" *Polym. Int.*, vol. 55, no. 1, pp. 31–39, Jan. 2006.
- [83] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchova, E. Konyushenko, and P. Holler, "The genesis of polyaniline nanotubes" *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 25, pp. 8253–8262, Nov. 2006.
-

- 
- [84] J. Stejskal, I. Sapurina, and M. Trchová, "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation" *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 12, pp. 1420–1481, Dec. 2010.
- [85] E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová, N. V. Blinova, and P. Holler, "Polymerization of aniline in ice" *Synth. Met.*, vol. 158, no. 21–24, pp. 927–933, Dec. 2008.
- [86] W. S. Huang, M. Angelopoulos, J. R. White, and J. M. Park, "Metallization of Printed Circuit Boards Using Conducting Polyaniline" *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.*, vol. 189, no. 1, pp. 227–235, Oct. 1990.
- [87] B. Wessling, "Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results" *Mater. Corros.*, vol. 47, pp. 439–445, 1996.
- [88] S. Joseph, J. McClure, R. Chianelli, P. Pich, and P. Sebastian, "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)" *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 12, pp. 1339–1344, Sep. 2005.
- [89] G. B. Blanchet, Y.-L. Loo, J. A. Rogers, F. Gao, and C. R. Fincher, "Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, p. 463, 2003.
- [90] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline" *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 783–810, Aug. 2009.
- [91] L. Wang, C. Chen, Y. Fu, Q. Xie, Z. Su, C. Qin, F. Xie, M. Ma, and S. Yao, "Electrodeposition of Three-Dimensional Porous Platinum Film on Removable Polyaniline Template for High-Performance Electroanalysis" *Electroanalysis*, vol. 23, no. 7, pp. 1681–1690, 2011.
- [92] A. D. Taylor, M. Michel, R. C. Sekol, J. M. Kizuka, N. A. Kotov, and L. T. Thompson, "Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Fabricated by Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly Techniques" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 19, pp. 3003–3009, Oct. 2008.
- [93] S. Chen, Z. Wei, X. Qi, and L. Dong, "Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@ PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 13252–13255, 2012.
- [94] E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová, J. Hradil, J. Kovářová, J. Prokeš, M. Cieslar, J.-Y. Hwang, K.-H. Chen, and I. Sapurina, "Multi-wall carbon nanotubes coated with polyaniline" *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 16, pp. 5715–5723, Jul. 2006.
- [95] T. Kessler and A. M. Castro Luna, "Catalytic polyaniline-supported electrodes for application in electrocatalysis" *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, no. 9, pp. 593–598, Sep. 2003.
- [96] M. Trchová, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, and G. Ćirić-Marjanović, "The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes" *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 6, pp. 929–938, Jun. 2009.
-

- 
- [97] M. Yang, B. Cheng, H. Song, and X. Chen, "Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor" *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 23, pp. 7021–7027, Sep. 2010.
- [98] M. Ströck, "Die Modifikationen des Kohlenstoffs" *Angewandte Chemie*, 2006. [Online]. Available: [http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Eight_Allotropes_of_Carbon.png).
- [99] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [100] Fraunhofer-Gesellschaft, "Eigenschaften von CNT" [Online]. Available: <http://www.igb.fraunhofer.de/de/kompetenzen/grenzflaechentechnik/partikel/carbon-nanotubes.html>. [Accessed: 25-Aug-2014].
- [101] J.-C. Charlier and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes" *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 677–732, May 2007.
- [102] B. Demczyk, Y. . Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. . Ritchie "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 334, no. 1–2, pp. 173–178, Sep. 2002.
- [103] D. V. J. Smitherman and G. Tether, "Space elevators" *Tech. Rep. No. NASA/CP-2000210429*, no. August, p. 47, 2000.
- [104] A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*. Heidelberg: Springer, 2008, p. 734.
- [105] H. Dai, "Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties" *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1035–44, Dec. 2002.
- [106] Y. Xia and R. Mokaya, "Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Materials with Graphitic Pore Walls via a Simple Chemical Vapor Deposition Method" *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 1553–1558, Sep. 2004.
- [107] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube" vol. 672, no. 1989, pp. 669–672, 1998.
- [108] N. R. Franklin, Q. Wang, T. W. Tombler, A. Javey, M. Shim, and H. Dai, "Integration of suspended carbon nanotube arrays into electronic devices and electromechanical systems" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 5, p. 913, 2002.
- [109] W. I. Milne, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, P. Legagneux, L. Gangloff, J.-P. Schnell, V. Semet, V. Thien Binh, and O. Groening, "Carbon nanotubes as field emission sources" *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 6, p. 933, 2004.
- [110] A. Bianco, K. Kostarelos, and M. Prato, "Applications of carbon nanotubes in drug delivery" *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 9, no. 6, pp. 674–9, Dec. 2005.
- [111] R. Andrews and M. Weisenberger, "Carbon nanotube polymer composites" *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 31–37, Jan. 2004.
-

- 
- [112] B. Krause, M. Ritschel, C. Täschner, S. Oswald, W. Gruner, A. Leonhardt, and P. Pötschke, "Comparison of nanotubes produced by fixed bed and aerosol-CVD methods and their electrical percolation behaviour in melt mixed polyamide 6.6 composites" *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 151–160, Jan. 2010.
- [113] Z. Liu, Z. Li, F. Wang, J. Liu, J. Ji, J. Wang, W. Wang, S. Qin, and L. Zhang, "Synthesis of multi-walled carbon nanotube supported nickel catalysts by hydrazine reduction and their electrocatalytic activity on ethanol electro-oxidation" *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 23–24, pp. 3396–3398, Dec. 2011.
- [114] M. Söhn, "Kohlenstoff-Nanoröhrchen als Elektrodenmaterial für PEM-Brennstoffzellen" Dissertation, TU Darmstadt, 2010.
- [115] S. Guo, S. Dong, and E. Wang, "Polyaniline/Pt hybrid nanofibers: high-efficiency nanoelectrocatalysts for electrochemical devices" *Small*, vol. 5, no. 16, pp. 1869–1876, Aug. 2009.
- [116] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, "Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis" *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 5, pp. 507–522, Mar. 2006.
- [117] J. Zhao, W. Chen, Y. Zheng, X. Li, and Z. Xu, "Microwave polyol synthesis of Pt/C catalysts with size-controlled Pt particles for methanol electrocatalytic oxidation" *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 17, pp. 5514–5518, Jun. 2006.
- [118] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. a Botton, and B. R. MacDougall, "Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 25, pp. 8028–37, Jun. 2004.
- [119] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, "WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis" in *Materials Science Forum*, 2000, pp. 118–123.
- [120] J. R. Kremer, D. N. Mastronarde, and J. R. McIntosh, "Computer visualization of three-dimensional image data using IMOD" *J. Struct. Biol.*, vol. 116, no. 1, pp. 71–6, 1996.
- [121] S. Bruns, T. Hara, B. M. Smarsly, and U. Tallarek, "Morphological analysis of physically reconstructed capillary hybrid silica monoliths and correlation with separation efficiency" *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 31, pp. 5187–94, Aug. 2011.
- [122] T. Biegler, D. Rand, and R. Woods, "Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption" *J. Electroanal. Chem. interfacial Electrochem.*, vol. 29, pp. 269–277, 1971.
- [123] D. Li and R. B. Kaner, "Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 968–75, Jan. 2006.
- [124] N.-R. Chiou and a. J. Epstein, "Polyaniline Nanofibers Prepared by Dilute Polymerization" *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 13, pp. 1679–1683, Jul. 2005.
-



- 
- [125] H. Guan, L.-Z. Fan, H. Zhang, and X. Qu, "Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors" *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 2, pp. 964–968, Dec. 2010.
- [126] G. Cirić-Marjanović, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, and J. Stejskal, "Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/zeolite nanocomposite" *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 3122–31, Mar. 2009.
- [127] S. Mentus, G. Cirić-Marjanović, M. Trchová, and J. Stejskal, "Conducting carbonized polyaniline nanotubes" *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245601, Jun. 2009.
- [128] A. Habereeder, "Stickstoffdotierte Kohlen- stofffasern als Trägermaterial in PEM-Brennstoffzellen" Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2013.
- [129] "NIST." [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Accessed: 23-Jun-2014].
- [130] B. Peter, J. Melke, F. Muench, W. Ensinger, and C. Roth, "Stable platinum nanostructures on nitrogen-doped carbon obtained by high-temperature synthesis for use in PEMFC" *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, no. 5, pp. 573–580, May 2014.
- [131] N. Furuya and S. Koide, "Hydrogen adsorption on platinum single-crystal surfaces" *Surf. Sci.*, vol. 220, pp. 18–28, 1989.
- [132] S. C. Ball, S. L. Hudson, D. Thompsett, and B. Theobald, "An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures" *J. Power Sources*, vol. 171, no. 1, pp. 18–25, Sep. 2007.
- [133] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed. Minnesota: Physical Electronics Inc., 1995, p. 255.
- [134] R. Reilman, A. Msezane, and S. Manson, "Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules" *J. Electron Spectroscopy* vol. 8, pp. 389–394, 1976.
- [135] J. Yeh and I. Lindau, "Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 < Z < 103$ " *At. data Nucl. data tables*, vol. 32, no. 1, pp. 1–155, 1985.
- [136] S. R. Kelemen, M. Afeworki, M. L. Gorbaty, and P. J. Kwiatek, "XPS and  $^{15}\text{N}$  NMR study of nitrogen forms in carbonaceous solids" *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 12, pp. 1507–1515, 2002.
- [137] K. Veltruská, M. Cabala, J. Libra, T. Skála, N. Tsud, and V. Matolín, "Photoemission study of methanol decomposition on Pt/Ni(111) surface alloy" *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 555–558, May 2010.
- [138] R. K. Raman, A. K. Shukla, A. Gayen, M. S. Hegde, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, and S. Emura, "Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation" *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 45–55, Jun. 2006.
-

- 
- [139] J. Beit, J. Lundquist, E. Washington, and P. Stonehart, "Platinum size considerations for electrocatalytic oxygen Reduction -I," *Electrochim. Acta*, vol. 18, pp. 343–348, 1973.
- [140] M. Soehn, N. Nicoloso, and C. Roth, "Effective debundling of carbon nanotubes and simultaneous synthesis of Pt nanoparticles by Nafion® induced emulsions" *J. Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6079–6084, Aug. 2011.
- [141] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides, "A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization" *J. Power Sources*, vol. 183, no. 1, pp. 260–274, Aug. 2008.
- [142] A. Nabovati, J. Hinebaugh, A. Bazylak, and C. H. Amon, "Effect of porosity heterogeneity on the permeability and tortuosity of gas diffusion layers in polymer electrolyte membrane fuel cells" *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 83–90, Feb. 2014.
-

---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

Benedikt Peter

Geb. am 17.03.1984 in Würzburg

### Ausbildung

- |                   |  |
|-------------------|--|
| 06.2010 – heute   | Promotion „Neuartige Konzepte für ein kontrolliertes 3D-Design poröser Gasdiffusionselektroden“                        |
| 04.2010           | Abschluss des Studiums, Diplomarbeit: „Anisotropie mechanischer Eigenschaften in integral verzweigten Blechstrukturen“ |
| 10.2005 – 04.2010 | Studium der Materialwissenschaften an der TU Darmstadt   |
| 09.1995 – 06.2004 | Deutschhaus-Gymnasium Würzburg, Abschluss: Abitur  |

### Berufserfahrung

- |                   |   |
|-------------------|---|
| 06.2010 – heute   | Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Erneuerbare Energien am Fachbereich Material und Geowissenschaften der TU Darmstadt. Dabei Bearbeitung eines DFG Projekts- |
| 08.2008 – 09.2008 | Industriepraktikum bei ZF Sachs in Schweinfurt<br>Aufgaben: mechanische Werkstückprüfung an metallischen Bauteilen  |
| 06.2005 – 07.2005 | Industriepraktikum bei der Koenig & Bauer AG Würzburg im Bereich Metallverarbeitung   |
| 08.2004 – 04.2005 | Zivildienst bei den Maltesern Würzburg, Abteilung Soziale Dienste   |
-

---

## Publikationsliste

---

### Veröffentlichungen

- [1] F. Muench, T. Seidel, M. Rauber, B. Peter, J. Broetz, M. Krause, C. Trautmann, C. Roth, S. Katusic, W. Ensinger, „Hierarchically porous carbon membranes containing designed nanochannel architectures obtained by pyrolysis of ion-track etched polyimide”, Materials Chemistry and Physics (2014), DOI 10.1016/j.matchemphys.2014.09.001
- [2] B. Peter, J. Melke, F. Muench, W. Ensinger, C. Roth, “Stable platinum nanostructures on nitrogen-doped carbon obtained by high-temperature synthesis for use in PEMFC”, J. Appl. Electrochem, vol.44, no. 5, pp. 573-580, May 2014.

### Tagungsbeiträge

- [1] B. Peter, T. Scherer, C. Kuebel, C. Roth, “Comparison of porous gas diffusion electrodes obtained by different support morphologies using FIB-SEM tomography” ECS Spring Meeting Orlando, May 11-16, 2014.
  - [2] C. Roth, J. Melke, B. Peter, K. Bachtin, „Methods to study the carbon component in fuel cells, redox flow batteries and lithium ion batteries“, MRS Spring Meeting, San Francisco, April 01-05, 2013
  - [3] B. Peter, H. Köbler, A. Haberer, J. Melke, C. Roth, “ PANI-derived N-doped carbon materials and their use as catalyst support in low-temperature fuel cells” GDCh Jahrestagung 2013, Darmstadt, September 01-04, 2013
  - [4] B. Peter, A. Haberer, J. Melke, C. Roth “Pt nanoparticles on N-doped carbon nanofibers with remarkable size stability during heat-treatment and aging” Conference "Fundamentals Development of Fuel Cells (FDFC)" 2013, Karlsruhe, April 16-18, 2013
  - [5] B. Peter, J. Melke, C. Roth, “Influence of support morphology on MEA performance using carbonized PANI as alternative support material”, Workshop: MEA degradation process, Grenoble, September 26-27, 2012
  - [6] K. Bachtin, B. Peter, C. Roth, „3D structuring of electrodes for fuel cells and batteries with polyaniline (PANI)”, 13th Ulm ElectroChemical Talks (UECT), Ulm, Juli 03-05 2012
-

---

## **Beiträge zu Buchkapiteln**

M. Bron, C. Roth, 'Fuel cell catalysis from a materials perspective'. New and future developments in catalysis, ed. S. L. Suib, Elsevier, chapter 10 (2013) 271-305.

---

---

## Danksagung

---

Zunächst vielen Dank an den geneigten Leser, der es geschafft hat meine Dissertation bis hier zu lesen; bitte lesen Sie nun auch noch die letzten Zeilen in denen ich jenen danken möchte, die dazu beigetragen haben, diese Arbeit in ihrer vorliegenden Form zu erstellen.

Mein besonderer Dank gilt **Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Roth** für die Möglichkeit, meine Promotion im Fachgebiet Erneuerbare Energien durchführen zu können. Ihre freundliche und exzellente Betreuung erlaubte es mir auch eigene Wege zu gehen. Trotz der großen räumlichen Distanz und vieler anderer Verpflichtungen trug Sie durch Ihre freundschaftliche und hilfsbereite Art maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

**Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger** möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken. Auch all seinen Mitarbeitern, besonders aber **Dr. Falk Münch** für viele anregende Diskussionen, die die Qualität meiner ersten Veröffentlichung deutlich steigerten.

**Herrn Prof. Dr. Wolfgang Donner** danke ich für die Möglichkeit das Röntgendiffraktometer zu nutzen, sowie **Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe** für die Bereitstellung der Transmissionselektronenmikroskope seines Fachgebiets.

Meinen Partnern im DFG-Projekt aus Halle **Prof. Dr. Michael Bron**, **Dr. Katarzyna Kulp** und **MSc. Pei Wang** möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die angenehmen Projekttreffen danken.

Ein besonderer Dank gilt dabei auch **Frau Ulrike Kunz** für die Hilfestellungen bei der Durchführung von REM- und TEM-Experimenten und Probenpräparation, speziell die Anfertigung von Dünnschnitten. Sowie **Jean-Christoph Jaud** für die Hilfe bei der Durchführung von Röntgenbeugungsmessungen.

Für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der FIB-SEM slice&view-Messungen möchte ich mich bei **Dr. Christian Kuebel** und seinen Mitarbeitern **Dr. Torsten Scherer** und **Robby Prang** vom Institut für Nanotechnologie am Karlsruher Institut für Technologie bedanken. Genauso wichtig ist mir der Dank an **Dipl.-Chem. Daniela Stöckel** aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Smarsly (Universität Gießen), die mir erst die statistische Auswertung der 3D-Rekonstruktion ermöglichte.

**Dipl.-Ing. Jürgen Ziegler** danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen und für die Unterstützung bei deren Auswertung, sowie **Dipl.-Ing. Claudia Fasel** für die Anfertigung aller TGA-Messungen, die Unterstützung bei deren Interpretation und die vielen Läufe durch den Darmstädter Wald. – Vielleicht schaffen wir ja doch noch einen Marathon zusammen.

---



---

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppen Erneuerbare Energien, Strukturforschung und der AG Roth in Berlin gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen anregenden Diskussionen. Darunter besonders **Dr. Julia Melke** für viele Diskussionen, die Elementaranalyse und die Übernachtungsmöglichkeit in Karlsruhe, um die FIB-SEM-Daten vor Ort auswerten zu können; **Dipl.-Ing. Anja Habereeder** und **Bsc. Hans Köbler** für die Anfertigung ihrer Abschlussarbeiten unter meiner Betreuung.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken. An erster Stelle bei **meiner Frau Katharina** die mit viel Geduld dabei half Rechtschreibfehler aus dieser Arbeit zu entfernen und sich gleichzeitig liebevoll um unsere Zwillingstöchter kümmerte, so dass ich die Zeit hatte meine Dissertation fertigzustellen. Bei meinen Eltern **Michael** und **Renate** sowie bei meiner Schwiegermutter **Waltraud Schmitt**, die immer ein Rückhalt für mich waren.

Zuletzt möchte ich mich auch bei allen Freunden und Studienkollegen bedanken, die mich während des Studiums und der einschließenden Promotion begleiteten. Ich freue mich darauf euch regelmäßig und oft zu treffen.

All diese Menschen haben mich in den vergangenen vier Jahren meiner Dissertation unterstützt, beraten und inspiriert. An Fehlern in dieser Arbeit ist der Autor schuld und keiner seiner Helfer. Sollte ich jemanden vergessen haben, tut es mir sehr leid.

---

---

## **Erklärung zur Dissertation**

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 16.10.2014

---

(B.Peter)

---